1446

Veggészet

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iulie 1983
vol. 34 pag. 577—672
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (7) 577—672 (1983)

7

REFERÁLVA

romanian chemical fertilizers

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA – ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ–R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ–R • Bucharest – ROMANIA

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iulie 1983
vol. 34 pag. 577—672
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (7) 577—672 (1983)

7

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; G. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor-șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE și D. ZĂVOIANU

Sinteza unor 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani 583

I. SĂNDULESCU, A. CIOBANU, A. NICOLAE și F. CORNEA

Studiul reacției de obținere a aldehidei *n*-octilice din alcoolul octilic 588

M. IOVU și MUZAFFAR IQBAL

Produse de condensare ale bisclormetileterului și biscloretileterului cu sărurile alcaline ale imidelor 591

S. ANASTASIU, A. ȘTEFĂNESCU și M. MĂNTESCU

Cercetări privind supragresarea săpunurilor de toaletă 596

S. OPRESCU și D. SĂNDULESCU

Separarea amestecurilor de hidrocarburi prin membrane de polimeri 599

E. DANCIU

Evaluarea parametrilor cinetici în procese catalitice gaz-lichid-solid. I. Izomerizarea propenoxidului la compușii carbonilici 603

M. CONTINEANU

Studiul radiolizei unor seleniți policristalini folosind spectroscopia de reflexie difuză 610

N. DULĂMIȚĂ

Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promotate cu dioxizi metalici. IX. Influența condițiilor de preparare asupra morfologiei catalizatorilor Al_2O_3—CeO_2 613

E. BURZO, L. STĂNESCU, V. TEODORESCU și M. CHIPARĂ

Soluții solide pe bază de V_2O_5. III. Proprietăți fizice 617

L. DOMINTE și N. VOICULESCU

Reacțiile liganzilor coordinați. XI. Combinații zinc-organice ale dimetilglioximei coordinate cu ionii de Ni (II), Pd (II) și Cu (II) 622

C. CALISTRU, L. IFRIM, A. SZÉP și C. LEONTE

Posibilități de modificare a procedeului actual de fabricare a sodei calcinate în vederea valorificării complexe a zăcămintelor de sare gemă 625

A. LECA și M. LECA

Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor. III. Pierderi de presiune și transfer de căldură 630

M. V. POPA și V. BRÎNZOI

Rezistența la coroziune și la fisurare a unor oțeluri inoxidabile austenitice în medii apoase și neapoase 635

A. DUCA, A. BÎRSĂNESCU, E. DONIGA și M. COJOCARU

Determinarea grupelor alcoxi (R—O—R') 642

LI YOUN SHENG și R. I. IATAN

Optimizarea construcției recipientelor cilindrice solicitate la presiune exterioară laterală 646

SCURTE COMUNICĂRI

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU și E. ȘTEFĂNESCU

Dozarea spectrofotometrică a unor 1,4-benzodiazepine cu acidul picric, în mediu aprotic. II 653

• Brevete 629, 654 • Cronică 590, 598 • Din țările socialiste 602, • Documentare 663
• Noutăți pe meridiane 656 • Recenzii 609, 624, 645, 655

COPERTA: Întreprinderea de detergenți „DERO" — Ploiești. Vedere parțială

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Synthesis of Some 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-(5,1,5,2)-pentadecanes 583

I. SĂNDULESCU, A. CIOBANU, A. NICOLAE, F. CORNEA
Study of the Reaction of Obtaining *n*-octylic Aldehyde from the Octylic Alcohol 588

M. IOVU, MUZAFFAR IQBAL
Condensation Products of Bischloromethyleter and of Bischloroethyleter with the Imides Alkaline Salts 591

S. ANASTASIU, A. ȘTEFĂNESCU, M. MĂNTESCU
Superfatted Toilet Soaps 596

S. OPRESCU, D. SĂNDULESCU
Separation of Hydrocarbon Mixtures by Polymer Membranes 599

E. DANCIU
Evaluation of Kinetic Parameters in Gas-liquid-solid Catalytic Processes. I. Izomerization of Propenoxide to Carbonylic Compounds 603

M. CONTINEANU
Study of Some Polycrystalline Selenites Radiolysis by Diffuse Reflection Spectroscopy 610

N. DULĂMIȚĂ
Study of the Physico-chemical Properties of Alumines Promoted with Metallic Dioxides. IX. Influence of Preparation Conditions of the Morphology of Al_2O_3—CeO_2 Catalysts 613

E. BURZO, L. STĂNESCU, V. TEODORESCU, M. CHIPARĂ
Solid Solutions Based on V_2O_5. III. Physical Properties 617

L. DOMINTE, N. VOICULESCU
Reactions of the Coordinated Ligands. XI. Zinc-organic Combinations of the Dimethygloxime Coordinated with Ni(II), Pd(II) and Cu(II) Ions 622

C. CALISTRU, L. IFRIM, A. SZÉP, C. LEONTE
Possibilities of Modifying the Solvay Process for Soda Ash Manufacturing for the Complex Turning to Profit of the Halite Resources 625

A. LECA, M. LECA
Reduction of Pressure Loss by Means of Additives in Flowing Liquids. III. Pressure Loss and Heat Transfer 630

M. V. POPA, V. BRÎNZOI
Resistence to Corrosion and to Crevice Corrosion of Some Stainless Austenitic Steels in Aqueous and Nonaqueous Media 635

A. DUCA, A. BÎRSĂNESCU, E. DONIGA, M. COJOCARU
Determination of the Alkoxy Groups (R—O—R') 642

LI YOUN SHENG, R. I. IATAN
Optimization of Cylindrical Vessels Subjected to External Lateral Pressure 646

BRIEF REPORTS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU, E. ȘTEFĂNESCU
Spectrophotometric Dozing of Some 1,4-benzodiazepines with Picric Acid in Aprotic Medium. II 653

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to addres to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Detergents Plant DERO — Ploiești. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ Д. ЗЭВОЯНУ
Синтез некоторых II-R-7-окса-11,14-диаза-диспиро (5,1,5,2,)-пентадеканов 583

И. СЭНДУЛЕСКУ, А. ЧОБАНУ, А. НИКОЛАЕ, Ф. КОРНЯ
Изучение реакции получения н-октилового альдегида из октилового спирта 588

М. ИОВУ, МУЗАФФАР ИКБАЛ
Продукты конденсации бисхлорометилэфира и бисхлороэтилэфира с щелочными солями имидов 591

С. АНАСТАСИУ, А. ШТЕФЭНЕСКУ, М. МЭНТЕСКУ
Исследования в области переожирения туалетных мыл 596

С. ОПРЕСКУ, Д. СЭНДУЛЕСКУ
Разделение смесей углеводородов с помощью полимерных мембран 599

Е. ДАНЧУ
Оценка кинетических параметров каталитических процессов газ-жидкость-твердое тело. I. Изомеризация пропеноксида в карбонильные соединения 603

М. КОНТИНЯНУ
Изучение радиолиза поликристаллических селенитов с помощью спектроскопии рассеянного отражения 610

Н. ДУЛЭМИЦЭ
Изучение физико-химических свойств глиноземов, промотированных металлическими диоксидами. IX. Влияние условий приготовления на морфологию катализаторов Al_2O_3—CeO_2 613

Е. БУРЗО, Л. СТЭНЕСКУ, В. ТЕОДОРЕСКУ, М. КИПАРЭ
Твердые растворы на основе V_2O_5. III. Физические свойства 617

Л. ДОМИНТЕ, Н. ВОЙКУЛЕСКУ
Реакции координированных лигандов. XI. Цинкорганические соединения диметилглиоксима, координированного ионами Ni(II), Pd(II) и Cu(II) 622

К. КАЛИСТРУ, Л. ИФРИМ, А. СЕП, К. ЛЕОНТЕ
Возможности модифицирования сегодняшнего процесса производства кальцинированной соды с целью комплексного использования залежей каменной соли 625

А. ЛЕКА, М. ЛЕКА
Снижение потерь давления при течении жидкостей с помощью аддитивов. III. Потери давления и теплопередача 630

М. В. ПОПА, В. БРЫНЗОЙ
Сопротивление к коррозии и растрескиванию аустенитовых нержавеющих сталей в водных и неводных средах 635

А. ДУКА, А. БЫРСЭНЕСКУ, Е. ДОНИГА, М. КОЖОКАРУ
Определение алкокси-групп (R—O—R') 642

ЛИ ЮН ШЕН, Р. И. ЯТАН
Оптимизация конструкции цилиндрических приемников, подвергнутых внешнему боковому давлению 646

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ПОПОВИЧ, В. ДОРНЯНУ, Р. КУЧУРЯНУ, Е. ШТЕФЭНЕСКУ
Спектрофотометрическая дозировка некоторых 1,4-бензодиазепинов пикриновой кислотой в апротической среде. II 653

Желедуюие вступить в переписку с авторами могут обратиться по ОБщЛОщему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Предприятие моющих средств ДЕРО — Плоиешть. Частичный вид

INHALT

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, S. MOGA GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Synthese einiger 1-1-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-(5,1,5,2)-Pentadekane 583

I. SĂNDULESCU, A CIOBANU, A. NICOLAE, F. CORNEA
Untersuchung der Reaktion für die Gewinnung des *n*-Oktylaldehyds aus Oktylalkohol 588

M. IOVU, MUZAFFAR IQBAL
Kondensationsprodukte des Bis chlormethylethers und des Bischlorethylethers mit Alkalisalzen der Imide 591

S. ANASTASIU, A. STEFĂNESCU, M. MANTESCU
Untersuchung der Überfettung von Toilettenseifen 596

S. OPRESCU, D. SĂNDULESCU
Trennung der Kohlenwasserstoffmischungen mit Hilfe von Polymermembranen 599

E. DANCIU
Auswertung der kynetischen Parameter der kathalytischen Gas-Flüssig-Fest-Prozesse. I. Isomerisierung des Propylennoxyds bei den Carbonylverbindungen 603

M. CONTINEANU
Untersuchung der Radiolyse von polykristallinen Seleniten durch Streureflexionsspektroskopie 610

N. DULĂMIȚĂ
Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von mit Metalldioxyden aktivierten Tonerden. IX. Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Morphologie der Al_2O_3-CaO_2-Kathalysatoren 613

E. BURZO, L. STĂNESCU, V. TEODORESCU, M. CHIPARĂ
Feste Lösungen auf Basis von V_2O_5. III. Physikalische Eigenschaften 617

L. DOMINTE, N. VOICULESCU
Reaktionen der koordinierten Liganden. XI. Zink-organische Kombinationen des Dimethylglioxyms koordiniert mit Ni(II), Pd(II) und Cu(II) Ionen 622

C. CALISTRU, L. IFRIM, A. SZÉP, C. LEONTE
Möglichkeiten für Modifizierung der heutigen Sodafabrikation anbetracht der komplexen Verwertung der Steinsalzlager 625

A. LECA, M. LECA
Verringerung mit Hilfe von Additiven der Druckverluste beim Fliessen von Flüssigkeiten. III. Druckverluste und Wärmeübergang 630

M. V. POPA, V. BRÎNZOI
Korrosions- und Rissbeständigkeit einiger rostfreier austenitischen Stähle in wässerigen und nichtwässerigen Medien 635

A. DUCA, A. BÎRSĂNESCU, E. DONIGA, M. COJOCARU
Bestimmung der Alkoxygruppen (R—O—R') 642

LI YOUN SHENG, R. I. IATAN
Optimierung des Baues zylindrischer Behälter mit äusserer Seitendruckbeanspruchung 646

KURZBERICHTE

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU, E. ȘTEFĂNESCU
Spektrophotometrische Dosierung einiger 1,4-Benzodiazepine mit Pikrinsäure im proteinlosen Medium. II 653

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
TITELBILD: Waschmittelunternehmen DERO — Ploiești. Teilansicht

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Synthèse de quelques 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-(5,1,5,2)-pentadécanes 583

I. SĂNDULESCU, A. CIOBANU, A. NICOLAE, F. CORNEA
Etude de la réaction d'obtention de l'aldéhyde *n*-octylique de l'alcool octylique 588

M. IOVU, MUZAFFAR IQBAL
Produits de condensation du bischlorméthyléther et du bischloréthyl-éther avec les sels alcalins des imides 591

S. ANASTASIU, A. ȘTEFĂNESCU, M. MĂNTESCU
Recherches concernant le surgraissage des savons de toilette 596

S. OPRESCU, D. SĂNDULESCU
Séparation des mélanges des hydrocarbures par membranes de polymères 599

E. DANCIU
Evaluation des paramètres cinétiques en processus catalytique gaz-liquide-solid. I. Isomérisation du propèneoxyde aux composés carboniliques 603

M. CONTINEANU
Etude de la radiolyse de quelques sélenites polycristallins utilisant la spectroscopie de reflexion difuse 610

N. DULĂMIȚĂ
Etude des propriétés physico-chimiques des alumines promotées à dioxydes métalliques. IX. Influence des conditions de préparation sur la morphologie des catalyseurs Al_2O_3-CeO_2 613

E. BURZO, L. STĂNESCU, V. TEODORESCU, M. CHIPARĂ
Solutions solides à base de V_2O_5. III. Propriétés physiques 617

L. DOMINTE, N. VOICULESCU
Réactions des liants coordinnés. XI. Combinaisons zinc-organiques de la diméthylglyoxyme coordinnée avec les ions de Ni(II), Pd(II) et Cu (II) 622

C. CALISTRU, L. IFRIM, A. SZÉP, C. LEONTE
Possibilités de modification du procédé actuel de fabrication de la soude calcinée en vue de la valorisation complexe des gisements de sel gemme 625

A. LECA, M. LECA
Réduction des pertes de pression à l'écoulement des liquides à l'aide des additifs. III. Pertes de pression et transfert de chaleur 630

M. V. POPA, V. BRÎNZOI
Résistance à la corrosion et à la fissuration de quelques aciers inoxydables austénitiques en milieux aqueux et non-aqueux 635

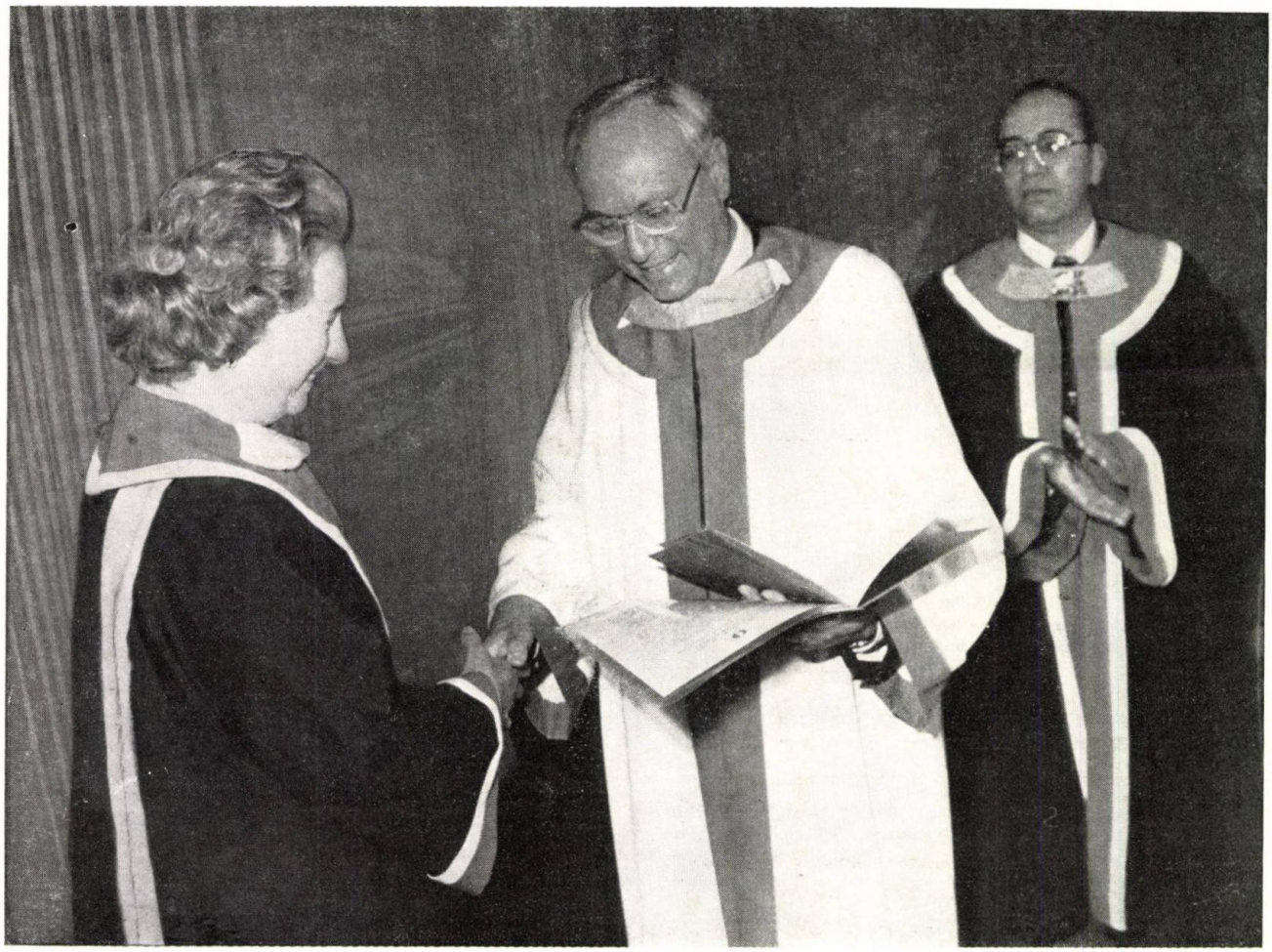
A. DUCA, A. BÎRSĂNESCU, E. DONIGA, M. COJOCARU
Détermination des groupes alcoxy (R—O—R') 642

LI YOUN SHENG, R. I. IATAN
Optimisation de la construction des récipients cylindriques solicités à la pression extérieure latérale 646

BRÈVES COMMUNICATIONS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU, E. ȘTEFĂNESCU
Dosage spectrophotométrique de quelques 1,4-benzodiazépines à l'acide picrique, en milieu aprotique. II 653

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România.
LA COUVERTURE: L'entreprise de détergents DERO — Ploiești. Vue partielle



Ceremonia conferirii tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a titlului de „Doctor Honoris Causa" al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu din Ankara

În zilele de 20—24 mai 1983, a avut loc vizita de stat în Turcia a tovarășului Nicolae Ceaușescu, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, la invitația președintelui acestei țări Kenan Evren.

Convorbirile la nivel înalt, care au avut loc cu acest prilej, au relevat existența unor noi și largi posibilități de a extinde și aprofunda conlucrarea reciproc avantajoasă, voința celor două state de a spori eforturile pentru a le valorifica mai amplu, mai eficient, în folosul accelerării progresului celor două țări. Nu mai puțin important este și faptul că vizita a scos în evidență, într-o perioadă internațională tensionară, posibilitatea unei cooperări constructive atît pe plan bilateral, cît și pe plan internațional dintre țări cu orînduiri sociale diferite, ceea ce va avea o înrîurire pozitivă în direcția destinderii și înțelegerii.

Un moment semnificativ al vizitei l-a constituit ceremonia decernării tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a înaltului titlu de „Doctor Honoris Causa", al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu din Ankara, expresie a bunelor relații dintre oamenii de știință și cultură români și turci, a dorinței de colaborare și a sentimentelor prietenești ce și le nutresc popoarele țărilor noastre. Totodată, acordarea acestui titlu onorific constituie un cald omagiu adus personalității și activității tovarășei Elena Ceaușescu, o nouă și elocventă mărturie a considerației de care se bucură opera sa, pusă în slujba științei, a colaborării și progresului, o dovadă a prețuirii științei românești.

Deschiderea festivităților a fost marcată de cuvîntul prof. dr. MEHMET GONLUBOL, rectorul universității, care a spus, printre altele: „acordarea unui titlu onorific este un

prilej de a privi retrospectiv succesele și de a ne angaja să obținem rezultate și mai mari în viitor. Sarcina unei universități este de a da cunoștințe care să servească umanității. Iată de ce noi am hotărît să acordăm Excelenței Sale, doamna Elena Ceaușescu, acest titlu onorific, avînd în vedere impresionanta activitate academică și remarcabilele sale rezultate în domeniul cercetării''.

În continuare, prof. dr. TANVIR WASTI a dat citire hotărîrii senatului universității privind acordarea înaltului titlu, în care se spune: ,,Numeroase sînt motivele care îndreptățesc celebritatea Excelenței Sale, doamna Elena Ceaușescu. Domnia Sa este un proeminent inginer cercetător, care a elaborat lucrări fundamentale în sinteza compușilor macromoleculari și în chimia polimerilor și cauciucului. Lucrările sale au apărut în numeroase limbi și Domnia Sa a fost distinsă cu numeroase titluri academice''.

În aplauzele îndelungate ale asistenței, rectorul universității înmînează tovarășei Elena Ceaușescu titlul de ,,Doctor Honoris Causa'' al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu, o felicită cu căldură și o invită să ia cuvîntul.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Domnule rector,

Doamnelor și domnilor,

Doresc, în primul rînd, să mulțumesc Senatului pentru hotărîrea de a-mi acorda titlul de ,,Doctor Honoris Causa'' al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu din Ankara, pentru această manifestare și pentru cuvintele de apreciere rostite de dumneavoastră aici la adresa activității mele, a științei și culturii românești.

Consider toate acestea ca o expresie a bunelor relații dintre oamenii de știință și cultură români și turci, a dorinței de colaborare și a sentimentelor prietenești ce și le nutresc reciproc popoarele țărilor noastre.

Folosesc acest prilej pentru a vă adresa dumneavoastră, cadrelor didactice, studenților și colaboratorilor universității, un salut călduros din partea mea, a tuturor oamenilor de știință, învățămînt și cultură din România.

Prin întreaga sa activitate didactică și științifică, universitatea dumneavoastră aduce o contribuție deosebit de importantă la promovarea științei și tehnologiei moderne, la formarea și pregătirea cadrelor de specialitate necesare diferitelor sectoare ale economiei, științei și culturii, atît pentru Turcia, cît și pentru alte țări din Orientul Mijlociu. Vă urez, dumneavoastră și întregului colectiv al acestui important așezămînt universitar al Turciei prietene, noi și tot mai mari succese în activitatea de mare răspundere pe care o desfășurați pe tărîmul științei și învățămîntului, al pregătirii și formării științifice și tehnice a tinerelor generații.

România — pornind de la rolul hotărîtor al științei în societatea contemporană — pune la baza întregii sale activități de dezvoltare economică și socială cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne. În același timp, acordăm o atenție deosebită pregătirii și formării cadrelor tehnice și de alte specialități pentru toate domeniile de activitate. În acest scop, țara noastră alocă, an de an, fonduri însemnate pentru dezvoltarea învățămîntului și pentru lărgirea și modernizarea continuă a bazei tehnico-materiale a cercetării științifice. Dispunem în prezent de o largă rețea de institute și unități de cercetare științifică, de un învățămînt modern, diversificat, care asigură cadre bine pregătite pentru toate sectoarele de activitate.

În organizarea și desfășurarea învățămîntului din țara noastră punem un accent deosebit pe realizarea unei strînse unități între învățămînt, cercetare și producție — ca o condiție esențială a asigurării unei temeinice pregătiri teoretice și practice a tineretului, în strînsă concordanță cu necesitățile reale ale țării, cu cerințele progresului tehnic contemporan.

Stimulînd și dezvoltînd larg inițiativa și capacitatea de creație a întregului popor în opera de dezvoltare a patriei, România acționează, totodată, pentru extinderea colaborării și cooperării sale cu alte state, pe baza deplinei egalități în drepturi, a respectului independenței și suveranității naționale, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc. În acest context, doresc să menționez atenția deosebită pe care o acordă țara noastră lărgirii colaborării și cooperării cu alte state pe tărîmul științei și tehnologiei.

Trăim astăzi într-o epocă în care învățămîntul și știința au un rol tot mai important în progresul popoarelor, în ridicarea bunăstării lor materiale și spirituale, cînd revoluția tehnico-științifică modernă cunoaște, pretutindeni în lume, o amplă și puternică dezvoltare. Astăzi devine tot mai necesar ca între oamenii de știință, învățămînt și cultură să existe legături cît mai strînse, de colaborare și schimb de informații, în scopul asigurării progresului multilateral al popoarelor lor, al îmbogățirii continue a tezaurului cunoașterii cu cele mai noi cuceriri ale geniului uman.

Consider că România și Turcia — ca țări vecine și prietene — sînt profund interesate să conlucreze și să coopereze tot mai strîns și în domeniul cercetării științifice și tehnologice, al învățămîntului și culturii. Există largi posibilități pentru a realiza contacte mai strînse, o conlucrare mai activă între diferitele institute și unități de cercetare și învățămînt din țările noastre — și, în acest sens îmi exprim convingerea că și Universitatea Tehnică din Ankara va putea aduce o contribuție importantă la promovarea largă a acestei cooperări și conlucrări.

Apreciez, de asemenea, că sînt posibilități ca România și Turcia să participe mai intens la dezvoltarea colaborării interbalcanice, a conlucrării economice, tehnico-științifice, culturale și în alte domenii între toate țările din Balcani. S-a acumulat de-a lungul anilor, în această privință, o anumită experiență — și, pornind de la activitățile comune pe care oamenii de știință din țările noastre le desfășoară în cadrul Uniunii Balcanice Medicale, a matematicienilor, al Asociației Balcanice de Studii Istorice și Arheologice, precum și în alte organisme de cooperare interbalcanică, putem asigura extinderea în noi domenii a colaborării tehnico-științifice în Balcani, aducîndu-ne și pe această cale contribuția activă la transformarea Balcanilor într-o zonă a înțelegerii și bunei vecinătăți, a colaborării și păcii, fără arme nucleare.

Viața demonstrează că dezvoltarea științei și, în general, progresul popoarelor nu pot fi asigurate decît într-un climat de încredere, colaborare și pace. Numai în asemenea condiții națiunile își pot pune pe deplin în valoare capacitățile lor creatoare, numai astfel oamenii de știință și cultură pot lucra normal, se pot concentra plenar asupra muncii lor, pot colabora fructuos.

Din păcate, realitățile arată însă că există astăzi mari pericole la adresa păcii și securității popoarelor. În lume are loc o agravare a situației internaționale, se mențin conflictele și stările de încordare, se amplifică continuu cursa înarmărilor și manifestările crizei economice mondiale. Toate acestea fac mai necesară ca oricînd unirea eforturilor popoarelor pentru a opri cursul periculos al evenimentelor spre confruntare și război, pentru a apăra pacea, destinderea, colaborarea.

Poporul român se pronunță și militează hotărît pentru dezarmare și, în primul rînd, pentru dezarmare nucleară, pentru oprirea amplasării de rachete nucleare cu rază medie de acțiune în Europa, pentru încetarea încordării internaționale și înlăturarea primejdiei de război. Împreună cu întregul popor, oamenii de știință și cultură din România își afirmă cu hotărîre dorința de a conlucra cu slujitorii științei și culturii din celelalte țări pentru triumful politicii de pace și dezarmare, pentru a bara calea războiului și distrugerii civilizației. Noi considerăm că acum, cînd în cursa absurdă a fabricării de arme tot mai distrugătoare se recurge la cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne, cînd uriașe fonduri materiale și inteligența științifică sînt acaparate de politica de înarmări, nici un om de știință și cultură nu mai poate rămîne indiferent în fața acestei situații. Astăzi, mai mult ca oricînd, știința, care a dat și dă atît de mult civilizației și progresului, trebuie să-și afirme cu putere menirea sa pașnică, să se afle permanent în primele rînduri ale luptei pentru progres, pentru apărarea dreptului fundamental al oamenilor — la viață, la pace, la existență liberă și demnă.

Consider că și pe tărîmul promovării păcii și înțelegerii între popoare, al dezarmării, oamenii de știință și cultură din România și Turcia vor găsi, împreună, noi mijloace de a întări continuu colaborarea lor.

Pornind de la rolul deosebit de important pe care întîlnirile și convorbirile la nivel înalt, între președinții celor două țări, îl au în dezvoltarea relațiilor economice, tehnico-științifice și culturale dintre România și Turcia, îmi exprim convingerea că și actuala vizită pe care o facem în țara dumneavoastră se va înscrie ca un nou și important moment în întărirea prieteniei și conlucrării româno-turce, atît pe plan bilateral, cît și pe arena internațională. Sînt încredințată că la promovarea acestor bune relații vor aduce o contribuție activă și oamenii de știință și cultură din țările noastre.

Cu această convingere, doresc să mulțumesc încă o dată pentru înaltul titlu ce mi-a fost acordat și să vă urez, dumneavoastră, tuturor, mult succes și multe satisfacții în activitatea viitoare, iar poporului turc prieten multă prosperitate și fericire.

NICOLAE BĂRBULESCU
CONSTANTIN BORNAZ
EMILIA BĂRBULESCU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DINU ZĂVOIANU

Sinteza unor 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani

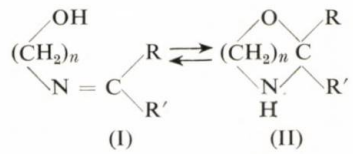
C.Z.: 547.220:543.422.6

Autorii au sintetizat o serie de noi derivați de tip 11-R-7-oxa-11, 14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani, în care R este terț-butil, ciclohexil, benzil și fenetil, prin condensarea 1-aminometilciclohexanolului cu 1-R-4-piperidonele corespunzătoare. Au fost sintetizați și acetilderivații 11-R-14-acetil-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani prin reacția 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanilor cu anhidridă acetică. Compușii obținuți au fost caracterizați prin punctele de topire, analize elementare de azot și prin spectrele în IR și RMN.

Some new 11-R-7-oxa-11, 14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanes, where R is tert-butyl, cyclohexyl, benzyl and phenethyl were synthesized by the condensation of 1-aminomethylcyclohexanol with the corresponding 1-R-4-piperidones. The acetyl derivatives, i.e. 11-R-14-acetyl-7-oxa-11, 14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanes were also synthesized by the reaction of 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanes with acetic anhydride. The compounds obtained were characterized by the melting points, the N elementary analyses, and by the IR and NMR spetra.

Авторы синтезировали ряд новых производных II-R-7-окса-II, 14-диаза-диспиро-[5, 1, 5, 1]-пентадеканов, где R-трет-бутил, циклогексил, бензил и фенетил, конденсацией I-R-4-пиперидонами. Были также синтезированы ацетилпроизводные 11-R-14-ацетил-7-окса-11, 14-диаза-диспиро-[5, 1, 5, 2]-пентадеканов реакцией II-R-7-окса-11, 14-диаза-диспиро-[5, 1, 5, 2]-пентадеканов с уксусным ангидридом. Полученные соединения были охарактеризованы определением точки плавления, элементраным анализом на азот и снятием ИК и ЯМР спектров.

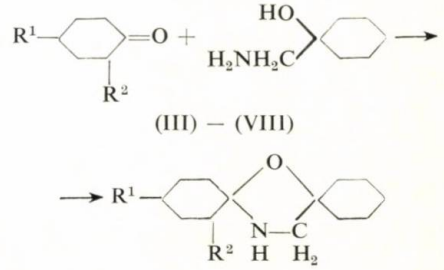
Reacția β- și γ-aminoalcoolilor cu aldehidele și cetonele duce fie la azometine (baze Schiff) cu catenă deschisă, fie la ciclocondensare, cu formare de compuși oxazolidinici, respectiv oxazinici, fie la amestecuri ale acestora în echilibru tautomer. Cercetări relativ recente au demonstrat faptul că aldehidele și cetonele alifatice formează, de obicei, structuri heterociclice, iar aldehidele și cetonele, aromatice sau α, β-nesaturate, în special azometine [1—4]. În general, cele două structuri (I) și (II) coexistă într-un echilibru tautomer (schema 1), evidențiat prin spectre în IR și de RMN [1, 2].



(1)

(I) (II)

Condensarea ciclohexanonei (III) și metilciclohexanonelor (IV) și (V) cu 1-aminometilciclohexanolul duce la compușii dispirooxazolidinici respectivi (VI)—(VIII) (schema 2) [5, 6]. În spectrele în IR ale produselor de reacție nu s-au putut evidenția absorbțiile caracteristice grupărurilor >C = N— și — OH, care apar la azometine [1, 2]. Se observă, în schimb, o bandă de absorbție la 3280—3220 cm^{-1} pentru NH asociat. În domeniul 1160—1030 cm^{-1}, apar benzi intense atribuite structurii oxazolidinice [2, 7—9], iar în domeniul 900—800 cm^{-1}, se observă 2—4 benzi intense, caracteristice ciclului oxazolidinic [10, 11].



(III) — (VIII)

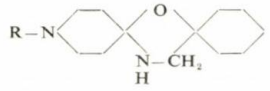
(2)

(III): $R^1 = R^2 = H$
(IV): $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$
(V): $R^1 = H$; $R^2 = CH_3$

(VI): $R^1 = R^2 = H$
(VII): $R^1 = CH_3$; $R^2 = H$
(VIII): $R^1 = H$; $R^2 = CH_3$

Prof. dr. doc. chim. NICOLAE BĂRBULESCU, chim. CONSTANTIN BORNAZ, dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE și dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică.

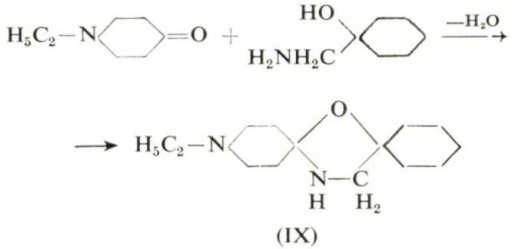
Tabelul 1



Produs	R	Randament, %	p.t., °C	Azot, %		Semnale RMN multiplicitate, $\delta_{p.p.m.}$ și $J_{c.p.s.}$
				calculat	găsit	
Xa	*terț*-butil	84,6	117	10,52	10,38	s 2,79 t 2,54 (J = 5,5) s 1,80
Xb	ciclohexil	86,4	102	9,58	9,5	s 2,78 m 2,38—2,70 s 1,85
Xc	benzil	88,1	105,5	9,33	9,21	s 2,79 t 2,52 (J = 5,4) s 1,81
Xd	feniletil	83,2	97	8,91	8,79	s 2,80 t 2,54 (J = 5,4) s 1,83

Spectrele de RMN confirmă structura dispirooxazolidinică a compușilor (VI)—(VIII). Astfel, în tetraclorură de carbon apare un singlet la $\delta = 1{,}90$—1,92 p.p.m., care prezintă o deplasare în cloroform la $\delta = 2{,}35$ p.p.m. ceea ce este caracteristic pentru protonii aminici sau hidroxilici. Absența absorbției caracteristice pentru gruparea OH în spectrul în IR, precum și existența benzii de absorbție de la 3280—3220 cm^{-1} constituie dovezi certe că semnalul de la $\delta = 1{,}90$—1,92 p.p.m. observat în spectrele de RMN ale compușilor (VI)—(VIII) aparține protonilor NH din ciclul oxazolidinic. Prin N-acilare semnalul NH dispare. Valoarea deplasării chimice ($\delta = 2{,}78$—2,79 p.p.m.) a protonilor grupării metilenice legate de atomul de azot concordă cu valoarea cunoscută ($\delta = 2{,}70$ p.p.m.) pentru protonii din aminele ciclice secundare [12].

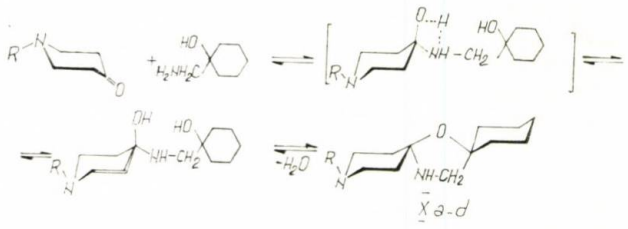
Condensarea 1-etil-4-piperidonei cu 1-aminometilciclohexanolul, efectuată într-o lucrare anterioară [6], duce la formarea practic cantitativă a 11-etil-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanului (IX) (schema 3). Structura dispiranică a acestui compus este confirmată prin semnalul dat de NH la o valoare $\delta = 1{,}89$ p.p.m.



(IX) (3)

Date referitoare la cercetări în domeniul dispiranilor oxazolidinici sînt cuprinse și în lucrări anterioare [13—15].

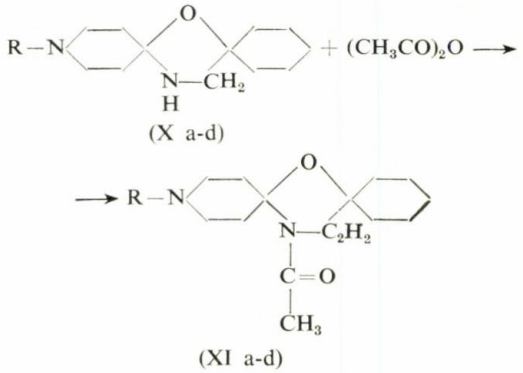
În lucrare se prezintă sinteza unei serii de 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani prin condensarea 1-aminometilciclohexanolului cu 1-R-4-piperidone, conform schemei (4), în care R = *terț*-butil, ciclohexil, benzil, fenetil (X a-d):



(4)

Dispiranii oxazolidinici sintetizați (X a-d) sînt substanțe solide cristalizate albe, solubile în majoritatea solvenților uzuali.

Prin acetilare cu anhidridă acetică se formează 14-acetil-derivații corespunzători (XI a-d) (schema 5):

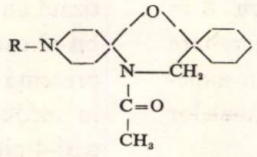


(XI a-d) (5)

În tabelele 1 și 2 sînt consemnate randamentele, punctele de topire, rezultatele analizelor de azot și principalele semnale RMN ale compușilor sintetizați.

În spectrele în IR ale dispiranilor obținuți (X a-d), se constată apariția unei benzi în regiunea 3330—3332 cm^{-1}, ce corespunde vibrației de valență ν_{NH} asociat. Benzile caracteristice vibrației de inel ale ciclului oxazolidinic apar la valori cuprinse între 946 și 950 cm^{-1}, iar ale vibrațiilor de legătură ν_{C-N} în regiunea 1040—1150 și 1310—1360 cm^{-1}.

Tabelul 2



Produs	R	Randament, %	p.t., °C	Azot, %		Semnale RMN multiplicitate, $\delta_{p.p.m.}$ și $J_{c.p.s.}$
				calculat	găsit	
XIa	*terț*-butil	82,7	139	9,08	9,03	s 3,43 t 2,76 (J = 5) s 2,06
XIb	ciclohexil	85,9	124,5	8,37	8,24	s 3,43 m 2,42—2,96 s 2,05
XIc	benzil	89,2	126	8,18	8,09	s—3,45 t 2,72 (J = 5,1) s 2,05
XId	feniletil	81,3	119	7,86	7,71	s 3,44 t 2,73 (J = 5,1) s 2,04

În spectrele în IR ale 14-acetil-derivaților (XI a-d) se constată apariția unei benzi intense în regiunea 1760—1768 cm^{-1} caracteristică absorbției grupării carbonil (legătură amidică), precum și dispariția benzii ν_{NH} din regiunea 3330—3332 cm^{-1} din compușii neacetilați (X a-d).

Structura dispirooxazolidinică a dispiranilor obținuți (X a-d) este confirmată și prin spectre de RMN (tabelul 1 și fig. 1). Astfel, la o valoare a deplasării chimice $\delta_{p.p.m.} = 1,80—1,85$ apare un singlet corespunzător protonului aminic (NH) din ciclul oxazolidinic; prin schimb izotopic cu D_2O acest semnal dispare (fig. 1). Semnalul protonilor metilenici din ciclul oxazolidinic apare ca singlet la o valoare a deplasării chimice $\delta_{p.p.m.} = 2,78—2,80$, ceea ce corespunde valorii cunoscute ($\delta = 2,70$ p.p.m.) atribuită protonilor din aminele ciclice secundare [12].

În ceea ce privește protonii metilenici din poziția α a ciclului piperidinic, aceștia dau un semnal ca triplet la o valoare a deplasării chimice $\delta_{p.p.m.}$ cuprinsă în intervalul 2,52—2,54, având o constantă de cuplaj ($J_{c.p.s.}$) cuprinsă în intervalul 5,4—5,5. În cazul compusului (X b) semnalul apare ca multiplet complex în intervalul $\delta_{p.p.m.} = 2,38—2,70$, prin suprapunerea cu semnalul protonului C—H din inelul ciclohexanului. Ceilalți protoni din fiecare compus apar la valori normale.

În spectrele de RMN ale 14-acetil-derivaților (XI a-d) (tabelul 2 și fig. 2) se constată apariția unui semnal ca singlet la $\delta_{p.p.m.} = 2,04—2,06$, ce corespunde protonilor metilici din gruparea acetil, concomitent cu dispariția semnalului protonului grupării aminice din regiunea $\delta = 1,78—1,80$ p.p.m.

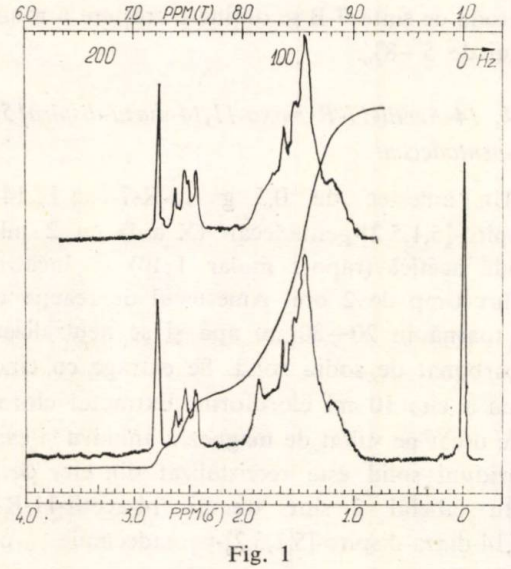


Fig. 1

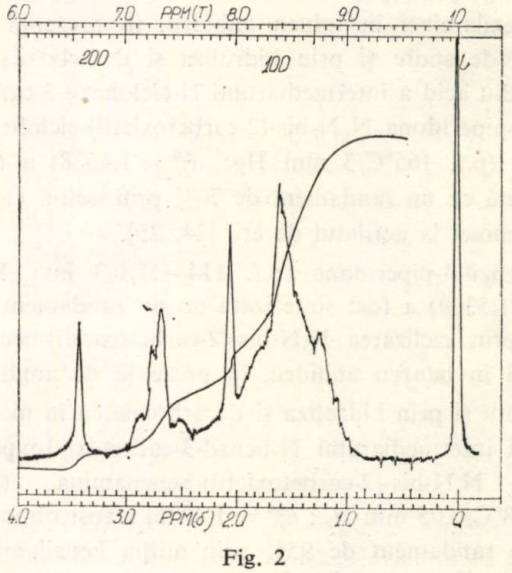


Fig. 2

Semnalul protonilor metilenici din inelul oxazolidinic se deplasează la un cîmp mai mic cu $\delta =$ $=0{,}63$ p.p.m., ca rezultat al efectului de dezecranare indus de gruparea acetil. Restul protonilor din moleculele spiranilor nu îşi modifică valorile semnalelor faţă de acelea ale dispiranilor neacilaţi.

Partea experimentală

1. *1-Aminometilciclohexanolul* (p.f. = 103—5°C/6,7 mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}4940$) a fost obţinut după Dauben [16] cu un randament de 90% prin hidrogenarea catalitică a 1-hidroxiciclohexilnitrometanului cu hidrogen în acid acetic, în prezenţă de nichel Raney.

2. *1-R-4-Piperidonele* (R = *terţ*-butil, ciclohexil, benzil şi fenetil) au fost preparate prin adiţia la acrilatul de etil a aminelor primare corespunzătoare, urmată de condensarea Dieckmann-McElvain a N, N-bis-(β-carbetoxietil)-R-aminelor respective [17—29].

1-*Terţ*-butil-4-piperidona (p.f. 92—4°C/10 mm Hg; $\nu_{C=O}$ 1715 cm^{-1}) a fost sintetizată cu un randament de 60% prin ciclizarea N,N-bis-(2-carbetoxietil)-*terţ*-butilaminei în benzen anhidru, în prezenţa etoxidului de sodiu (obţinută din hidrură de sodiu şi etanol absolut) şi prin hidroliza şi decarboxilarea în mediu acid a N-*terţ*-butil-3-carbetoxi-4-piperidonei formate intermediar. N, N-bis-(2-carbetoxietil)-*terţ*-butilamina (p.f. 126°C/0,5 mm) a fost preparată cu un randament de 27% prin adiţia la acrilatul de etil a N-(2-carbetoxietil)-*terţ*-butilaminei. N-(2-carbetoxietil)-*terţ*-butilamina (p.f. 77°C/12 mm) a fost obţinută prin adiţia *terţ*-butilaminei la acrilatul de etil în autoclavă, la 110—115°C [21—23].

1-Ciclohexil-4-piperidona (p.f. 106—8°C/2 mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}4959$) a fost sintetizată cu un randament de 75% prin ciclizarea N,N-bis-(2-carbotoxietil)-ciclohexilaminei în toluen anhidru, în prezenţă de etoxid de sodiu şi prin hidroliza şi decarboxilarea în mediu acid a intermediarului N-ciclohexil-3-carbetoxi-4-piperidona. N, N-bis-(2-carbetoxietil)-ciclohexilamina (p.f. 165°C/3 mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}4638$) a fost obţinută cu un randament de 70% prin adiţia ciclohexilaminei la acrilatul de etil [24, 25].

1-Benzil-4-piperidona (p.f. 114—17/0,3 mm Hg; $n_D^{25} = 1{,}5369$) a fost sintetizată cu un randament de 70% prin ciclizarea N,N-bis-(2-carbetoxietil)-benzilaminei în benzen anhidru, în prezenţă de amidură de sodiu şi prin hidroliza şi decarboxilarea în mediu acid a intermediarului N-benzil-3-carbetoxi-4-piperidona. N,N-bis-(2-carbetoxietil)-benzilamina (p.f. 145—8°C/0,05 mm Hg; $n_D^{20} = 1{,}4932$) a fost obţinută cu un randament de 95% prin adiţia benzilaminei la acrilatul de etil în etanol absolut [26, 27].

1-Fenetil-4-piperidona (p.t. 59—60°C) a fost sintetizată cu un randament de 70% prin ciclizarea N, N-bis-(2-carbetoxietil)-fenetilaminei în xilen anhidru, în prezenţă de sodiu, şi prin hidroliza şi decarboxilarea în mediu acid a intermediarului N-fenetil-3-carbetoxi-4-piperidona. N,N-bis-(2-carbetoxietil)-fenetilamina (p.f. 167—168°C/0,1 mm Hg) a fost obţinută cu un randament de 90% prin adiţia fenetilaminei la acrilatul de etil, în etanol absolut (27—29].

3. *11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani*

M e t o d a A

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc cîte 0,5 moli 1-R-4-piperidonă şi 1-aminometilciclohexanol. Amestecul omogen este încălzit pe baie de apă timp de o oră; în această perioadă se separă din amestecul de reacţie picături de apă. Se extrage cu eter etilic, iar extractul se usucă pe sulfat de magneziu anhidru. Se distilă eterul din extractul uscat, şi reziduul solid se recristalizează din eter de petrol.

M e t o d a B

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 0,15 moli 1-R-4-piperidonă şi 0,15 moli 1-aminometilciclohexanol. Se încălzeşte amestecul obţinut pe baia de apă timp de o oră, cu agitare ocazională. Se înlocuieşte apoi refrigerentul ascendent cu un separator Dean-Stark, se adaugă 100 ml benzen şi se antrenează azeotropic apa rezultată din reacţie timp de 4—5 ore. După îndepărtarea benzenului prin distilare, reziduul rămas se recristalizează din eter de petrol.

În tabelul 1 sînt trecuţi 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanii obţinuţi (X a-d) cu randamente realizate prin metoda de sinteză A. Prin metoda de sinteză B se obţine o creştere a randamentului de 5—8%.

4. *14-Acetil-11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro[5,1,5,2]-pentadecani*

Un amestec de 0,5 g 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecan (X a-d) cu 2 ml anhidridă acetică (raport molar 1:10) se încălzeşte la reflux timp de 2 ore. Amestecul de reacţie obţinut se toarnă în 20—30 ml apă şi se neutralizează cu bicarbonat de sodiu solid. Se extrage cu cinci porţiuni a cîte 10 ml cloroform. Extractul cloroformic este uscat pe sulfat de magneziu anhidru şi evaporat. Reziduul solid este recristalizat din eter de petrol.

În tabelul 2 sînt trecuţi 14-acetil-11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecanii obţinuţi (XI a-d).

Concluzii

În lucrare s-au sintetizat noi derivaţi de tip 11-R-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5,1,5,2]-pentadecani, în care R este *terţ*-butil, ciclohexil, benzil şi fenetil, prin condensarea 1-aminometil-ciclohexanolului cu 1-R-4-piperidonele corespunzătoare. Au fost sintetizaţi şi acetil-derivaţii 11-R-14-acetil-7-oxa-11,14-diaza-dispiro-[5, 1, 5, 2]-pentadecani, prin reacţia diazadispiroderivaţilor amintiţi cu anhidridă acetică. Compuşii obţinuţi au fost caracterizaţi prin punctele de topire, analizele elementare de azot şi prin spectrele în IR şi de RMN. Au fost, de asemenea, sintetizaţi ca intermediari 1-aminometilciclohexanolul, prin reducerea catalitică a 1-nitrometilciclohexanolului, şi 1-R-4-piperidonele respective, prin adiţia aminelor primare la acrilatul de etil, urmată de condensarea Dieckmann-McElvain a N,N-bis-(2-carbetoxietil)-R-aminelor obţinute.

Bibliografie

1. McDONAGH, A. F. şi SMITH, H. E., J. Org. Chem., **33**, 1968, p. 1
2. BERGMANN, E. D. şi KALUSZINER, A., Rec. Trav. Chim. **78**, 1959 p. 315.
3. LAURENT, P. A. şi DO CARMO FERREIRA de ALMEIDA, R., Bull. Soc. Chim. France, 1967, p. 970.
4. LAURENT, P. A., Bull. Soc. Chim. France, 1967, p. 571.
5. BĂRBULESCU, N. şi STOICA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **15**, 1964, p. 675.
6. BĂRBULESCU, N., GREFF, C. şi BĂLĂIŢĂ, C., Rev. roumaine chim., **12**, 1967, p. 705.
7. KATRITZKY, A. R. şi AMBLER, A. P.,,,Physical methods in heterocyclic chemistry'', cap. 10, Akad. Press, 1963.
8. BERGMANN, E. D., ZIMKIN, E. şi PINCHAS, S., Rec. Trav. Chim., **71**, 1952, p. 168.
9. BERGMANN, E. D., ZIMKIN, E. şi PINCHAS, S. Rec. Trav. Chim., **71**, 1952, p. 237.
10. HABERMEHL, G., Chem. Ber., **96**, 1963, p. 2029.
11. PARTSCH, R., Tetrahedron Letters, 1966, p. 1361.
12. JACKMANN, L. M., ,,Applications of Nuclear Magnetic Resonance, Spectroscopy in Organic Chemistry'', Pergamon Press Ltd., 1966, p. 56.
13. BĂRBULESCU, N. şi GREFF, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **17**, 1966. p. 202.
14. BĂRBULESCU, N., GREFF, C., COCU, FL. şi BĂLĂIŢĂ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **10**, 1968, p. 369.
15. BĂRBULESCU, N., GREFF, C. şi BĂLĂIŢĂ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **20**, 1969, p. 193.
16. DAUBEN, H. J. Jr., RINGOLD, H. J., WADE, R. H., Helv. Chim. Acta, **26**, 1943, p. 288.
17. MC. ELVAIN, S. M., J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1924, p. 1721.
18. Mc. ELVAIN, S. M., J. Amer. Chem. Soc., **48**, 1926, p. 2179.
19. Mc. ELVAIN, S. M. şi RORIG, K., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1820, 1826.
20. Mc. ELVAIN, S. M., şi PARKER, P. H., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 492.
21. ROBINSON, R. J. şi THOMAS, J. M., J. Amer. Chem. Soc., **3**, 1965, p. 2270.
22. FANKHAUSER, R., GROB, C. A. şi KRASNOBAJEW, V., Helv, Chim. Acta, **49**, 1966, p. 690.
23. ALBERT, M. F., BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p. 279.
24. PROST, M., URBAIN, M. şi CHARLIER, R., Helv. Chim. Acta, **49**, 1966, p. 2370.
25. ALBERT, M. F., BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **26**, 1975. p. 902.
26. GROB, C. A. şi BRENNEISEN, P., Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 1184,
27. ELPERN, B., WETTERAU, W,, CARABATEAS, P. şi GRUMBACH, L., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 4916.
28. HARPER, N. J., BECKETT, A. H. şi BALON, A. D. J., J. Chem. Soc., 1960, p. 2704.
29. BECKETT, A. H., Brevet Anglia 833490, 1960.

Intrat în redacţie: 28.IX.1982

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR
ŞI TEHNICIENILOR
SECŢIA DE CHIMIE — COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

organizează în sala C.N.I.T., din Calea Victoriei nr. 118, în cadrul şedinţelor Comisiei de chimie analitică pe perioada sept. — dec. 1983, următoarele conferinţe:

28 septembrie: Electrozi ion-selectivi în analiza medicamentelor
V. V. COŞOFREŢ, I.C.C.F., Bucureşti

26 octombrie: Spectrometria fotoacustică
M. DRĂGHICI, Institutul politehnic-Bucureşti

30 noiembrie: Dezagregări neconvenţionale
D. MARINESCU, Institutul de meteorologie şi hidrologie-Bucureşti

14 decembrie: Chimia analitică. Ştiinţă sau artă?
G. E. BAIULESCU, Institutul politehnic-Bucureşti

Conferinţele încep la orele 17

ION SĂNDULESCU
ADALGIZA CIOBANU
ANCA NICOLAE
FELICIA CORNEA

Studiul reacției de obținere a aldehidei *n*-octilice din alcoolul octilic

C.Z.: 547.268:547.281

În lucrare sînt prezentate rezultatele studiului privind obținerea aldehidei n-octilice din alcoolul n-octilic atît prin metoda oxidării cu complexul anhidridă cromică—piridină, cît și prin dehidrogenare catalitică, utilizînd două tipuri de catalizatori industriali indigeni (Fe—Cd—Zn și $ZnO/Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

The paper presents the results of the study regarding the obtaining of the n-octylic aldehyde from the n-octylic alcohol both by oxidation with the chromic anhydride-piridine complex and by catalytic dehydrogenation, using two types of indigenous industrial catalysts (Fe—Cd—Zn and $ZnO/Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

В работе излагаются результаты, полученные при исследовании синтеза н-октилового альдегида из н-октилового спирта, как методом окисления комплексом хромовый ангидридпиридин, так и каталитическим гидрированием, с применением двух отечественных промышленных катализаторов (Fe—Cd—Zn и $ZnO/Al_2O_3 \cdot SiO_2$).

Aldehida *n*-octilică — octanalul — cît și derivații săi prezintă multiple aplicații datorită proprietăților odorante, anticorosive, antibacteriene, conservante etc. [1—3].

În natură, aldehida *n*-octilică s-a identificat în uleiurile vegetale din flori de lămîi, trandafiri, portocali, iasomie, scorțișoară etc. Ținînd seamă de multiplele aplicații ale aldehidei *n*-octilice și, respectiv, de necesitățile de consum, se pune problema obținerii acesteia folosind dintre metodele de sinteză pe cele mai accesibile din punctul de vedere al materiei prime, al condițiilor de lucru și al randamentelor. Analizînd datele din literatură privind posibilitățile de obținere a aldehidelor, în general, și a celei octilice, în special, metodele se pot grupa astfel:

— reacții de oxidare (hidroformilarea alchenelor, hidroborarea acetilenelor, oxidarea alcoolilor etc. [4—9];

— reacții de reducere (reducerea clorurilor acide, acizilor, nitrililor, amidelor terțiare etc.) [10—12].

În cele ce urmează vor fi expuse posibilitățile de obținere a aldehidei *n*-octilice prin oxidarea alcoolului *n*-octilic. Transformarea alcoolului *n*-octilic în aldehida corespunzătoare s-a realizat fie prin oxidare cu agenți chimici, fie prin dehidrogenare catalitică. Reacția de oxidare se realizează clasic cu dicromat de potasiu și acid sulfuric, cu *terț*-butilcromat în exces de alcool butilic sau folosind un complex anhidridă cromică-piridină. În cazul oxidării folosind complexul anhidridă cromică-piridină, conform datelor din literatură [13], se lucrează cu un raport molar: complex—alcool de 6:1.

Încercările efectuate privind modificarea raportului complex—alcool, în sensul măririi cantității de alcool supuse oxidării, nu au condus la rezultate bune. Metoda implică manipularea unor cantități mari de solvent (clorură de metilen) și reactivi auxiliari. Din încercările efectuate rezultă că, deși randamentele de reacție sînt de peste 90%, nu se pot oxida decît șarje mici de alcool, procedeul constituind doar o metodă de laborator pentru obținerea octanalului din alcoolul *n*-octilic.

O altă cale de obținere a aldehidei *n*-octilice a constituit-o dehidrogenarea catalitică a alcoolului corespunzător folosind două tipuri de catalizatori: oxizi metalici și metale. Literatura de specialitate indică următorii catalizatori: CuO—MgO, ZnO—Cr_2O_3, ZnO—Bi_2O_3, Cu—Cr, Cu—Zn, Cu—MgO, Cu—Mn, Cu—Fe [13—15].

În cercetările efectuate s-a studiat dehidrogenarea alcoolului octilic folosind două tipuri de catalizatori: un catalizator metalic tip aliaj Fe—Cd—Zn (fabricat și utilizat la Uzina de fire și fibre sintetice-Săvinești) și un catalizator oxidic de tip $ZnO/SiO_2 \cdot Al_2O_3$ cu conținut de 10% ZnO.

Dr. chim. IOAN SĂNDULESCU, dr. chim. ADALGIZA CIOBANU, dr. chim. ANCA NICOLAE și prof. dr. chim. FELICIA CORNEA Institutul politehnic-București. Facultatea de tehnologie chimică.

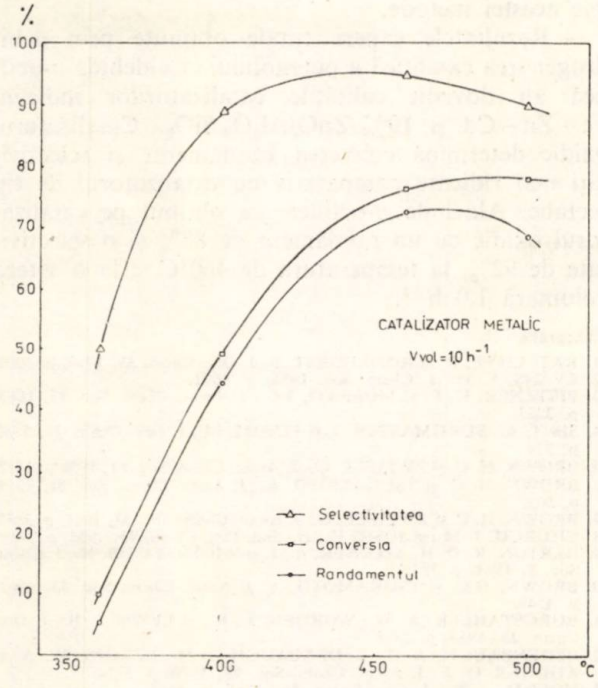


Fig. 1. Conversia, randamentul şi selectivitatea în reacţia de dehidrogenare pe catalizator metalic în funcţie de temperatură.

Pentru ambele tipuri de catalizatori s-au urmărit conversia, randamentul în aldehidă şi selectivitatea transformărilor în funcţie de temperatură, la diferite viteze volumare. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelele 1 şi 2 pentru cele două tipuri de catalizatori menţionaţi.

Tabelul 1

CONVERSIA, RANDAMENTUL ŞI SELECTIVITATEA ÎN REACŢIA DE DEHIDROGENARE PE CATALIZATOR METALIC

Nr. crt.	Temperatura, °C	Compoziţia, % amestec			Conversie, %	Randament, %	Selectivitate, %
		C_8 alcool	C_8 aldehidă	alte componente			
1	360	91,4	4,3	4,3	8,6	4,3	50
2	400	50,8	43,8	5,4	49,2	43,8	89
3	460	23,4	73,2	3,4	76,6	72,77	95
4	500	24	68,4	7,6	76	68,4	90

Tabelul 2

CONVERSIA, RANDAMENTUL ŞI SELECTIVITATEA ÎN REACŢIA DE DEHIDROGENARE PE CATALIZATOR OXIDIC

Nr. crt.	Temperatura, °C	Compoziţia, % amestec			Conversie, %	Randament, %	Selectivitate, %
		C_8 alcool	C_7 aldehidă	alte componente			
1	360	79	20,2	0,8	21	20,2	96
2	400	30,3	62,4	7,3	69,7	62,03	89
3	460	3,9	89,1	7	96,1	88,41	92
4	500	33,5	58,1	8,4	66,5	57,85	87

Din datele tabelelor rezultă că temperatura optimă de transformare a alcoolului în aldehidă, pentru care selectivitatea catalizatorului şi randamentul sînt maxime, este de 460°C.

În cazul catalizatorului metalic Fe—Zn—Cd se obţin un randament de peste 70% şi o selectivitate de 95% în domeniul de temperatură 450—480°C (fig. 1).

La temperaturi sub 400°C, viteza de reacţie este mai mică, reacţia fiind endotermă, iar la temperaturi mai mari de 480°C, randamentele şi selectivitatea scad datorită reacţiilor secundare.

În cazul catalizatorului oxidic se constată un randament de peste 85% şi o selectivitate de 90—95%, în domeniul de temperatură 450—470°C (fig. 2).

La temperaturi peste 470°C, randamentul şi selectivitatea scad mult mai rapid decît în cazul catalizatorului metalic.

Adăugarea la catalizatorul oxidic a unor substanţe bazice (de exemplu 1,3% KOH) determină o scădere a activităţii catalitice, care se accentuează cu creşterea temperaturii de reacţie. De exemplu, la 400°C, randamentul în aldehidă *n*-octilică scade de la 62 la 35%, iar selectivitatea de la 93 la 85%.

În ceea ce priveşte timpul de contact în cazul ambilor catalizatori se constată că domeniul optim al vitezelor volumare se situează în jur de 1,0 h^{-1}. La viteze volumare mai mici predomină reacţiile secundare de cracare şi deshidratare, iar la viteze volumare mai mari scade conversia, ca urmare a micşorării timpului de contact.

Conversia, selectivitatea şi randamentele au fost calculate cu ajutorul analizei gaz-cromatografice ale produselor de reacţie.

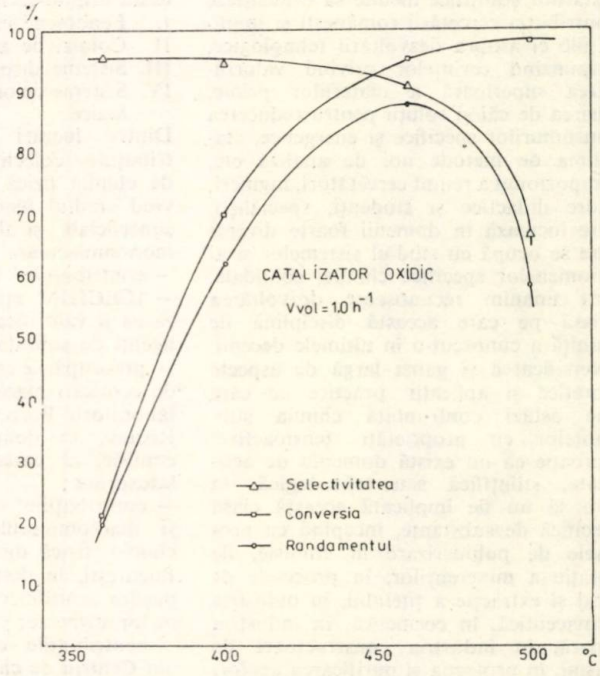


Fig. 2. Conversia, randamentul şi selectivitatea în reacţia de dehidrogenare pe catalizator oxidic, în funcţie de temperatură.

Separarea aldehidei *n*-octilice de alcoolul netransformat s-a efectuat, ca şi în cazul metodei chimice de oxidare, prin intermediul combinaţiei bisulfitice. În acest scop, s-a folosit o soluţie saturată de bisulfit de sodiu conţinînd alcool etilic. Prin intermediul combinaţiei bisulfitice se realizează nu numai o separare cantitativă a aldehidei *n*-octilice, ci se poate recupera şi octanolul nereacţionat.

Spectrul în IR al produsului rezultat prin descompunerea combinaţiei bisulfitice indică o separare completă a aldehidei *n*-octilice de octanol. Caracteristice pentru aldehida *n*-octilică sînt benzile de absorbţie de la 1720 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) şi 2800 cm^{-1} (ν_{CH_3}, ν_{CH_2}).

Concluzii

— Aldehida *n*-octilică s-a obţinut din octanol cu randament de aproximativ 90% prin metoda oxidării (complex anhidridă cromică: piridină) şi prin dehidrogenarea catalitică.

— Metoda oxidării se aplică pe şarje mici de alcool, implicînd manipularea unor cantităţi mari de solvent şi de reactivi auxiliari.

— În cazul dehidrogenării catalitice, folosirea repetată a catalizatorului fără o scădere sensibilă a activităţii catalitice, eliminarea solventului, timpul scurt de reacţie şi randamente ridicate evidenţiază avantajele acestei metode.

— Rezultatele experimentale obţinute prin dehidrogenarea catalitică a octanolului la aldehida *n*-octilică au dovedit calităţile catalizatorilor indigeni Fe—Zn—Cd şi 10% $ZnO/Al_2O_3.SiO_2$. Catalizatorul oxidic determină conversii, randamente şi selectivităţi mai ridicate comparativ cu catalizatorul de tip metalic. Aldehida *n*-octilică s-a obţinut pe catalizatorul oxidic cu un randament de 88% şi o selectivitate de 92%, la temperatura de 460°C şi la o viteză volumară 1,0 h^{-1}.

Bibliografie

1. RATCLIFFE, R. şi RODEHORST, R.,J. Org. Chem. **35**, 1970, p. 4000.
2. EVANS, E. H., J. Chem. Soc. **1956**, p. 4691.
3. PFITZNER, K. E. şi MOFFATI, J.G., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1963, p. 3027.
4. SISTI, A., BURGMASTER, J. şi FUDIM, M., J. Org. Chem. **27**, 1962 p. 279.
5. BROWN, H. C. şi ZWEIFEL, G., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1959 p. 1512.
6. BROWN, H. C. şi TSUKAMOTO, A., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 502.
7. BROWN, H. C. şi ZWEIFEL, G., J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 3834.
8. CHURCH, J. M., şi JOSHI K., H., Ind. Eng. Chem. **43**, 1951, p. 1804
9. BARTON, R. D. H., GARNER, B., J. şi WIGHTMAN R. H., J. Chem. Soc. 5, 1964, p. 1855.
10. BROWN, H.C. şi TSUKAMOTO, A. J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 4549.
11. BURGSTAHLER, A. W., WORDEN, L. R., şi LEWIS T. B., J. Org. Chem. **28**, 1963, p. 2918 .
12. BEDENBAUGH, A.,O., BEDENBAUGH, J. H., BERGIN, W. A. şi ADIKINS, D. J., J. Amer. Chem. Soc. **92**, 1970, p. 5774.
13. HOLUM, J. R., J. Org. Chem. **26**, 1961, p. 4814.
14. COREY, E., J. şi KIM, C., V., Tetrahedrom Letters **1973**, p. 919.
15. NACE, H., R. şi MONAGLE, J. J., J. Org. Chem. **24**, 1959, p. 1792.

Intrat în redacţie: 20.V.1982

cronică

Chimia coloizilor şi a suprafeţelor
Bucureşti, 13—14 mai, 1983

Primul Simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor s-a înscris pe linia manifestărilor ştiinţifice menite să evidenţieze contribuţia cercetării româneşti şi implicaţiile ei asupra dezvoltării tehnologice, răspunzînd cerinţelor privind valorificarea superioară a materiilor prime, găsirea de căi şi soluţii pentru reducerea consumurilor specifice şi energetice, stabilirea de metode noi de analiză etc, Simpozionul a reunit cercetători, ingineri. cadre didactice şi studenţi, specialişti, care lucrează în domenii foarte diverse care se ocupă cu studiul sistemelor şi al fenomenelor specifice chimiei coloidale. Sînt unanim recunoscute dezvoltarea uriaşă pe care această disciplină de graniţă a cunoscut-o în ultimele decenii, diversificarea şi gama largă de aspecte teoretice şi aplicaţii practice cu care este astăzi confruntată chimia substanţelor cu proprietăţi tensioactive. Aproape că nu există domeniu de activitate, ştiinţifică sau tehnologică, în care să nu fie implicată această clasă specifică de substanţe, începînd cu procesele de polimerizare în emulsie, de flotaţie a minereurilor, în procesele de foraj şi extracţie a ţiţeiului, în industria farmaceutică, în cosmetică, în industria uşoară, în industria constructoare de maşini, în protecţia şi purificarea apelor, în condiţionarea pesticidelor pentru combaterea dăunătorilor plantelor, în domeniul materialelor de construcţii etc., şi terminînd cu studiul fenomenelor sau sistemelor-model pentru biochimia celulară sau ştiinţa aerospaţială.

Lucrările simpozionului, organizat de Centrul de chimie fizică din ICECHIM-Bucureşti şi Catedra de chimie fizică din cadrul Institutului politehnic-Bucureşti, au cuprins un număr de peste 40 de lucrări ştiinţifice, 5 conferinţe plenare, cu participarea a peste 130 de autori, desfăşurîndu-se în patru secţiuni:

I. Fenomene interfaciale.
II. Coloizi de asociaţie.
III. Sisteme disperse.
IV. Sisteme coloidale în procesele tehnologice.

Dintre lucrări s-au remarcat: — contribuţiile colectivului de la Catedra de chimie fizică din Cluj-Napoca, privind studiul fenomenului de mobilitate superficială şi al comportării stratelor monomoleculare la interfeţe;

— contribuţiile Secţiei de detergenţi — ICECHIM privind sinteza, caracterizarea şi valorificarea unei game largi de agenţi de suprafaţă;

— preocupările cercetătorilor din Centrul de cercetări mase plastice — ICECHIM, laboratorul Borzeşti sau ICPAO—Secţia Rîşnov, în domeniul polimerizării în emulsie, al caracterizării şi stabilizării latexurilor;

— contribuţiile colectivului de coloizi şi macromolecule de la Catedra de chimie fizică din Institutul politehnic-Bucureşti, în domeniul micelizării compuşilor amfifilici şi comportarea sistemelor disperse;

— contribuţiile colectivului de coloizi din Centrul de chimie fizică—ICECHIM — Bucureşti, în domeniul microemulsiilor destinate recuperării terţiare a ţiţeiului sau stabilizării dispersiilor de aluminosilicaţi;

— utilizarea substanţelor tensioactive cationice, ca inhibitori de coroziune, agenţi de anti-statizare, preocupare a colectivelor de la A.S.E. — Catedra de tehnologie şi de la Institutul politehnic-Bucureşti, Facultatea de tehnologie chimică;

— o serie de contribuţii ale colectivelor de cercetători de la Institutul de virusologie „Ştefan Nicolau" sau ale cadrelor didactice de la disciplina de biochimie de la Facultatea de medicină din Timişoara, au relevat corelaţiile strînse dintre chimia coloizilor şi ştiinţele biochimice. Cu toată varietatea largă a tematicii abordate, se poate remarca absenţa unor lucrări din domenii de mare actualitate ştiinţifică şi tehnologică, cum ar fi: destabilizarea sistemelor disperse întîlnite în apele reziduale; stabilizarea sterică în medii apoase şi neapoase, studiul absorbanţilor şi al naturii suprafeţelor, cu implicaţii în separarea şi purificarea gazelor şi a lichidelor; stabilizarea sistemelor disperse de tip emulsii sau spume cu aplicaţii variate în industria farmaceutică, cosmetică, în condiţionarea pesticidelor destinate combaterii dăunătorilor plantelor, în industria constructoare de maşini, în flotaţia minereurilor.

Avînd în vedere dezvoltarea cercetării în domeniul chimiei coloizilor, se impune rezervarea unui loc bine stabilit ştiinţei coloizilor, în cadrul manifestărilor ştiinţifice ce se vor desfăşura pe plan naţional.

Participanţii la simpozion au primit cu entuziasm propunerea ca cel de-al doilea simpozion de chimia coloizilor şi suprafeţelor să fie organizat peste 3 ani, la Universitatea „Babeş-Bolyai" din Cluj-Napoca de către Catedra de chimie fizică.

GEORGETA POPESCU

MIRCEA IOVU
MUZAFFAR IQBAL

Produse de condensare ale bisclormetileterului și biscloretileterului cu sărurile alcaline ale imidelor

C.Z.: 66.095.3:547.272:547.584

Prin condensarea sărurilor de sodiu ale succinimidei, ftalimidei și imidei acidului o-sulfobenzoic cu bisclormetileter și bis(2-cloretil) eter, s-au obținut bis(N-imidometil)eteri și, respectiv, bis(N-imidoetil)eteri, compuși noi, care au fost caracterizați fizic și spectral, folosind spectrele în IR, UV și de RMN. Noii compuși sînt mai puțin toxici decît α, α'-bis-(N-lactamo)metilxilenii sintetizați anterior, dar și mai puțin activi analgezic decît ei.

By condensing the sodium salts of the succinimide, the phtalimide and the imide of the o-sulphobenzoic acid with bichloromethyleter and bis(2-chloroethyl)eter some new compounds were obtained, bis(N-imidomethyl) eters and bis(N-imidoethyl)eters, respectively, which were physically and spectrally characterized by means of IR, UV and RMN spectra. The new compounds obtained are less toxic than the α, α'-bis-(N-lactamo)methylxilenes previously synthesized but less active analgezically than those ones.

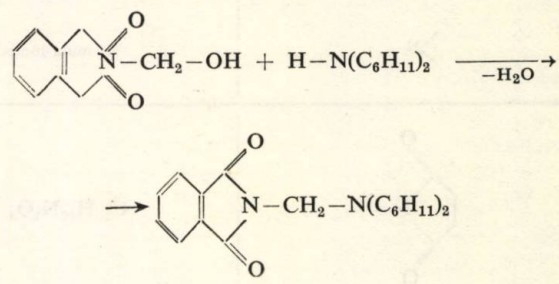
Конденсацией натриевых солей сукцинимида фталимида и имида о-сульфоновой кислоты бисхлорометилэфиром и бис[2-хлороэтил] эфиром были получены бис [N-имидометил] эфиры и, соответственно, бис[N-имидоэтил] эфиры, новые производные которые были охарактеризованы физически и спектрально, снятием ИК, УФ и ЯМР спектров. Новые соединения менее токсичны чем α, α'-бис-[N-лактамометил] ксилолы, полученные раньше, но и менее аналгезически активны.

Constatînd că analogi ai oxotremorinei 1-(2-oxo-1-pirolidino)-4-(1-pirolidino)-2-butinei [1—3] și dioxo-a tremorinei, 1,4-bis(2-oxopirolidino)-2-butinei [4], c], α,α'-dilactamoxilenii [5] și α,α'-diimidoxilenii [6e în molecula cărora locul triplei legături este luat d nuclee benzenice, am considerat că și compuși cu molecule care conțin, în locul triplei legături sau al nucleelor benzenice, oxigen eteric, compuși nedescriși în literatură, ar putea avea acțiune analgezică.

Unii diimidoeteri, ca bisftalimidoetileterul [7] au fost obținuți prin deshidratarea N-hidroximetilimidelor, ca N-hidroximetilftalimida, care, la rîndul ei, se obține prin adiția ftalimidei la aldehida formică sau prin hidroliza N-brommetilftalimidei [8].

La încercarea de a condensa N-hidroximetilftalimida cu chinolina, Kikuo Adachi și Masohisa [9] obțin, pe lîngă compușii așteptați, 8-(ftalimidometil) chinolină și 5-(ftalimidometil)chinolină, precum și bis(ftalimidometil)eter.

Alți autori care tratează N-hidroximetilftalimida cu diciclohexilamina în absența acidului sulfuric, în benzen ca solvent, nu menționează, însă, formarea bis(ftalimidometil)eterului [10]:



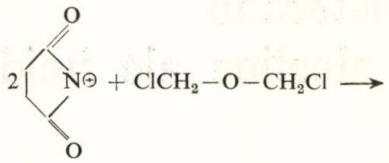
Pentru sinteza bis(imidoalchilen)eterilor s-a considerat că se pot folosi sărurile alcaline ale imidelor ciclice; acestea, avînd caracter acid, datorat vecinătății atomului de azot cu cele două grupe carbonil, formează ușor săruri care prin condensarea cu bisclormetil sau biscloretileterul formează bis(imidoalchilen) eterii corespunzători.

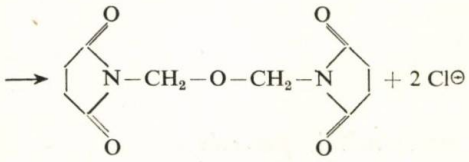
Partea experimentală

Sinteza bis(imidoalchilen)eterilor const nucleofil al anionului imidic asupra bis

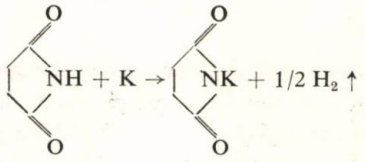
Prof. dr. MIRCEA IOVU, Institutul de medicină și farmacie — București. Facultatea de farmacie.
Dr. chim. MUZAFFAR IQBAL, Case Institute of Technology, Cleveland, S.U.A.

lui sau bis(2-cloretil)eterului care au ca rezultat formarea de noi legături C—N şi de clorură a unui metal alcalin, reacţii nemenţionate în literatura de specialitate, de exemplu:





La rîndul lor, sărurile de potasiu sau de sodiu ale imidelor au fost obţinute din reacţia imidelor cu metalele alcaline, cu amidură de sodiu, hidrură de sodiu sau cu hidroxid de potasiu în mediu anhidru. De exemplu:



Dintre imide, au fost alese: succinimida, ftalimida şi imida acidului *o*-sulfobenzoic (zaharina). Aceasta din urmă, fiind comercializată sub formă de sare de sodiu, pentru a fi solubilă în apă, a fost folosită ca atare.

Reacţiile de condensare s-au realizat în medii inerte, ca eterul de petrol, benzina de extracţie, benzenul sau toluenul. În cazul folosirii potasiului pentru obţinerea sărurilor de potasiu s-a lucrat în benzen, iar în cazul sodiului s-a folosit toluenul.

Pentru intrarea totală a sodiului sau potasiului în reacţie este necesară folosirea unui exces de imidă de pînă la 1/10 moli faţă de cantitatea stoichiometric necesară.

Condensarea succinimidei cu bis(clormetil)eterul

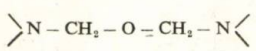
Într-un balon de 150 ml cu trei gîturi, prevăzut cu un agitator mecanic, refrigerent cu tub de clorură de calciu şi cu o pîlnie cu robinet, se introduc 9,91 g succinimidă (1/10 moli) şi 60 ml benzen anhidru. Se adaugă 3,91 g potasiu (1/10 atomgram) în bucăţi. Se agită conţinutul balonului cu încălzire la reflux timp de 6 ore, timp în care potasiul aflat în stare topită reacţionează cu imida. Se formează sarea de potasiu a succinimidei, care rămîne în benzen sub formă de suspensie. Se adaugă din pîlnie 5,74 g (1/20 moli) bis(clormetil)eter şi apoi 5 ml benzen pentru antrenarea în întregime a bis(clormetil)eterului. Se lasă să se răcească amestecul de reacţie şi se filtrează sub presiune redusă. Se spală precipitatul de mai multe ori cu apă, pentru îndepărtarea clorurii de potasiu şi a altor impurităţi şi în final cu cîţiva mililitri de etanol. Se usucă. Rezultă 4,5 g bisimidometileneterul. Randament 37,6%. p.t. 165—167°C.

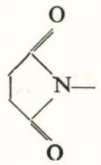
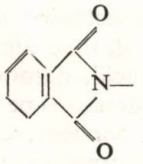
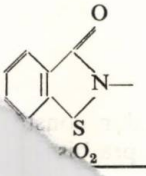
Celelalte reacţii de condensare s-au realizat în condiţii similare.

Temperaturile de topire ale compuşilor sintetizaţi sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Tabelul 1

BIS(IMIDOMETIL)ETERI

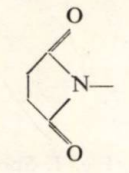
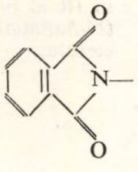
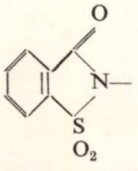


>N—	Formula moleculară	C % calculat / găsit	H % calculat / găsit	N % calculat / găsit	T.t., °Ct
	$C_{10}H_{12}N_2O_5$	50,00 / 49,87	5,03 / 5,36	11,66 / 11,49	167
	$C_{18}H_{22}N_2O_5$	64,28 / 64,38	3,59 / 3,62	8,32 / 8,11	214
	$C_{16}H_{12}N_2O_7S_2$	47,05 / 47,30	2,96 / 3,27	6,86 / 6,58	200

Tabelul 2

BIS(IMIDOETIL)ETERI

$$>N-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-N<$$

	$C_{12}H_{16}N_2O_5$	53,72 / 54,19	6,00 / 6,24	10,43 / 10,21	84
	$C_{20}H_{16}N_2O_5$	65,93 / 65,79	4,42 / 4,51	7,68 / 8,03	162
	$C_{18}H_{16}N_2O_7S_2$	49,80 / 49,42	3,67 / 3,80	6,40 / 6,77	147

Spectre de rotație—vibrație

În zona vibrațiilor de valență sînt prezente benzi care indică existența legăturilor C—H aromatice sau alifatice. De exemplu, în spectrul bis(succinimidometil)eterului sînt prezente doar două benzi de absorbție la 2984 cm^{-1}, corespunzătoare $\nu_{as}CH_2$, și la 2946, corespunzătoare ν_sCH_2. Se remarcă faptul că grupele metilen din inelele succinimidice nu dau benzi diferite de cele ale grupelor metilen din punțile eterice.

În spectrul în infraroșu al bis(ftalimidometil)eterului (fig. 1), pe lîngă benzile datorate vibrațiilor de valență νCH_2 care se găsesc la valori ale numerelor de undă mai mici, 2944 și 2925 cm^{-1}, sînt prezente și benzi datorate vibrației de valență $\nu C_{Ar}—H$, la 3090 și 3058 cm^{-1}. În spectrul eterului obținut din zaharină (fig. 2) sînt prezente cele două benzi de absorbție la 2944 și 2925 cm^{-1}, fapt ce dovedește că acestea sînt datorate vibrațiilor de valență ale grupelor $—CH_2—O—CH_2—$, pe moleculă nefiind alte legături C—H alifatice.

Imidele prezintă pentru νCO două benzi datorită cuplajului vibrațional al celor două legături CO. Vibrația simetrică se produce la frecvențe mai înalte decît cea antisimetrică.

La ftalimidă, cele două benzi se află la 1775 și, respectiv, 1760 cm^{-1}. Prin substituția atomilor de hidrogen legați de azot cu radicali alchil absorbțiile se produc la numere de undă mai mici, 1770 și, respectiv 1700 cm^{-1} (fig. 1). În cazul bis(succinimidometil)eterului se distinge o singură bandă, foarte intensă și foarte lată, cu un maxim de absorbție la 1700 cm^{-1}; se remarcă faptul că biseterul obținut de la zaharină prezintă o singură bandă îngustă la 1740 cm^{-1}, corespunzătoare unei singure grupe CO de pe un inel imidic (fig. 2), în schimb prezintă cele două benzi caracteristice sulfonelor ciclice corespunzătoare $\nu_{as}SO_2$, la 1284 cm^{-1}, și ν_sSO_2, la 1160 cm^{-1} (fig. 2).

Prezența nucleelor benzenice este confirmată de benzile datorate $\nu_{C\cdots C}$, dintre care în spectrul derivatului de la ftalimidă se disting două benzi, la 1601 și 1460 cm^{-1}, iar în cel derivat de la zaharină, două benzi la 1586 și 1460 cm^{-1}. Se remarcă absența benzii de la 1460 cm^{-1} în spectrul bis(succinimidometil)eterului, ceea ce a ușurat atribuirea acestei benzi.

Existența grupelor metilen eterice, $—CH_2—O—CH_2—$, este marcată de prezența în spectre a unei benzi datorate vibrațiilor de forfecare δCH_2 la 1 445 ± 5 cm^{-1}.

Spectrele de absorbție în IR ale bis(imidoetilen) eterilor nu diferă mult de ale bis(imidometilen)eterilor. Se remarcă deplasarea benzii $\nu_{C=O}$, la valori mai mici ale numerelor de undă cu 20 cm^{-1}, în cazul compusului obținut plecînd de la zaharină.

Spectre de excitație electronică

Bis(imidoalchil)eterii cu nuclee benzenice absorb în ultravioletul de cuarț, la valori ale lungimilor de undă ce depind de natura celui de-al doilea nucleu heterociclic. De exemplu, la biseterii derivați de la ftalimidă, pe lîngă banda de la 219 nm, foarte apropiată de ultravioletul de vid și care este datorată unor absorbții de tip E, în spectrele înregistrate la soluții etanolice sînt prezente două benzi de intensitate medie, la 230 și 236 nm, și o bandă de absorbție lată, cu două maxime de absorție la 290 și 300 nm, care a fost atribuită unor cromofori π în conjugare cu electronii grupei C=O (fig. 3).

Biseterii obținuți de la zaharină prezintă, de asemenea, cele două benzi, care pot fi numite caracteristice, la 230 și 236 nm. În restul domeniului de ultraviolet absorbțiile sînt mult diferite de cele ale eterilor derivați de la ftalimidă. Astfel, există o bandă largă cu un maxim de absorbție la 258 nm, bandă de tip benzenoid, care prezintă un umăr la 278 nm

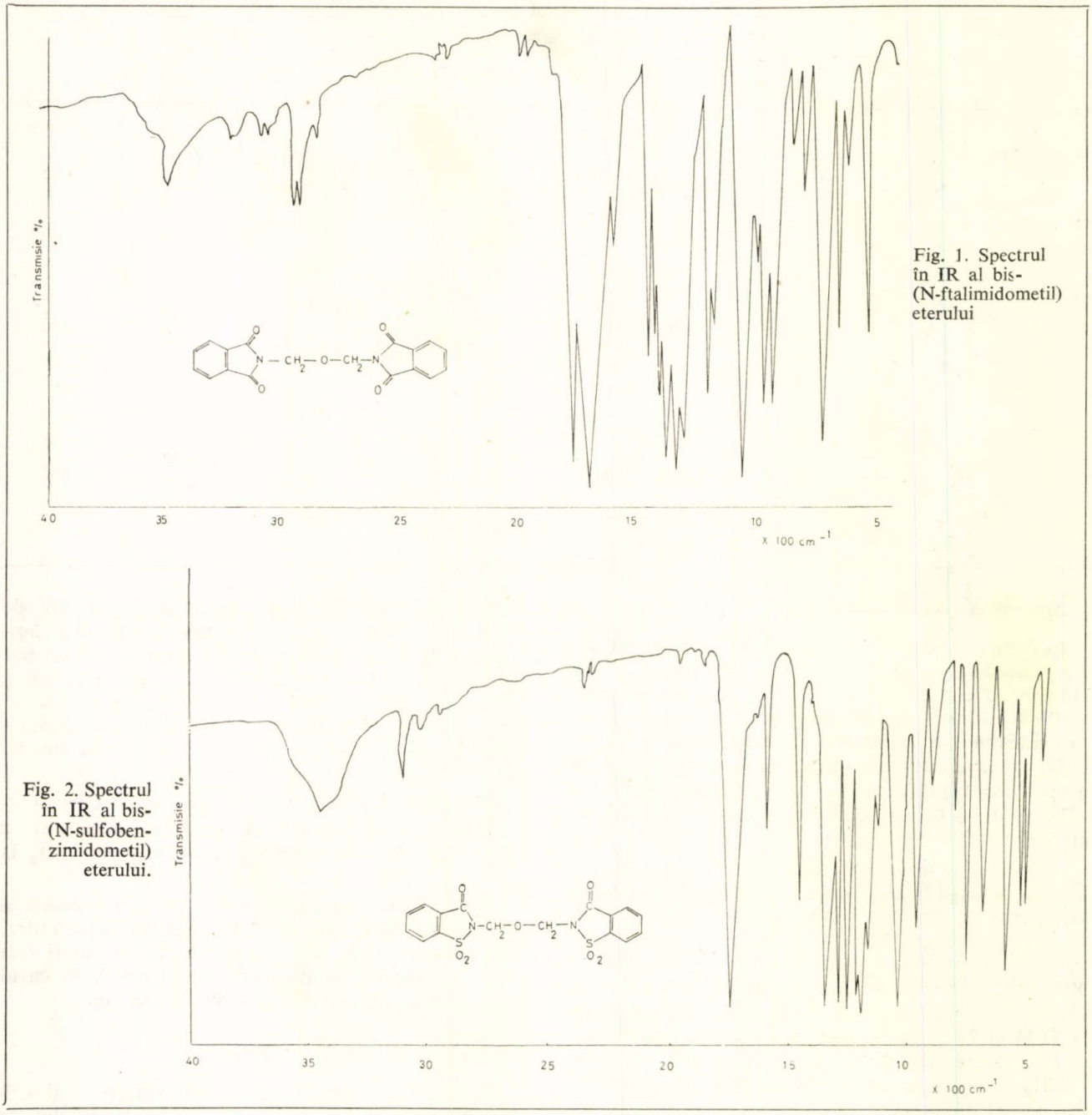


Fig. 1. Spectrul în IR al bis-(N-ftalimidometil) eterului

Fig. 2. Spectrul în IR al bis-(N-sulfobenzimidometil) eterului.

şi altul la 286 nm, datoraţi cromoforilor π perturbaţi prin conjugare cu electronii grupelor C=O sau SO_2 (fig. 3).

Spectre de rezonanţă magnetică nucleară

Diimidoeterii posedînd un număr mic de specii de protoni au şi spectre de rezonanţă magnetică nucleară foarte simple, care concordă cu structura moleculară dedusă din datele ecuaţiilor reacţiilor chimice de sinteză şi confirmată cu ajutorul spectrometriei de infraroşu şi ultraviolet.

Bis(succinimidometil)eterul prezintă doar două semnale, un singlet la $\delta = 2{,}78$ p.p.m. corespunzător protonilor grupelor metilen din inelul heterociclic şi un singalet la 5,15 p.p.m., corespunzător protonilor din punţile metilenice puternic dezecranaţi de vecinătatea atomilor de oxigen şi azot (fig. 4).

Bis(ftalimidometil)eterul prezintă în spectrul de rezonanţă magnetică nucleară înregistrat, ca şi precedentul, la soluţii de deoterocloroform un singlet la $\delta = 5{,}30$ p.p.m., corespunzător grupelor metilen din punţile eterice şi un multiplet la $\delta = 7{,}85$ p.p.m., corespunzător protonilor aromatici care cuplează între ei (fig. 5).

★

Testările farmacodinamice asupra bisimidoeterilor sintetizaţi, urmărindu-se toxicitatea acută, acţiunea analgezică (folosind testul stimulului caloric şi chimic)

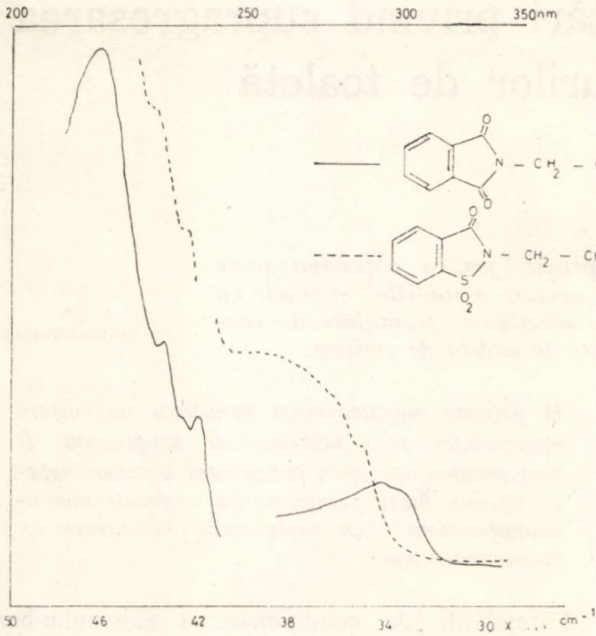


Fig. 3. Spectrul în UV al bis(N-ftalimidometil)eterului și al bis(N-sulfobenzimidoetil)eterului.

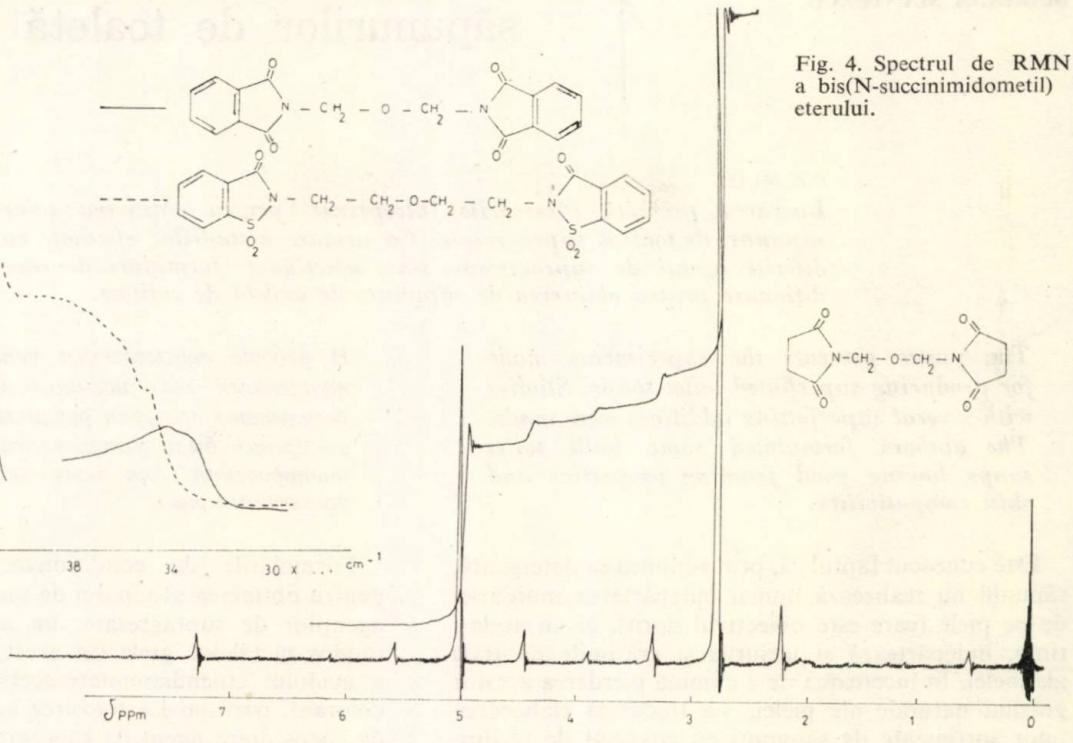


Fig. 4. Spectrul de RMN a bis(N-succinimidometil) eterului.

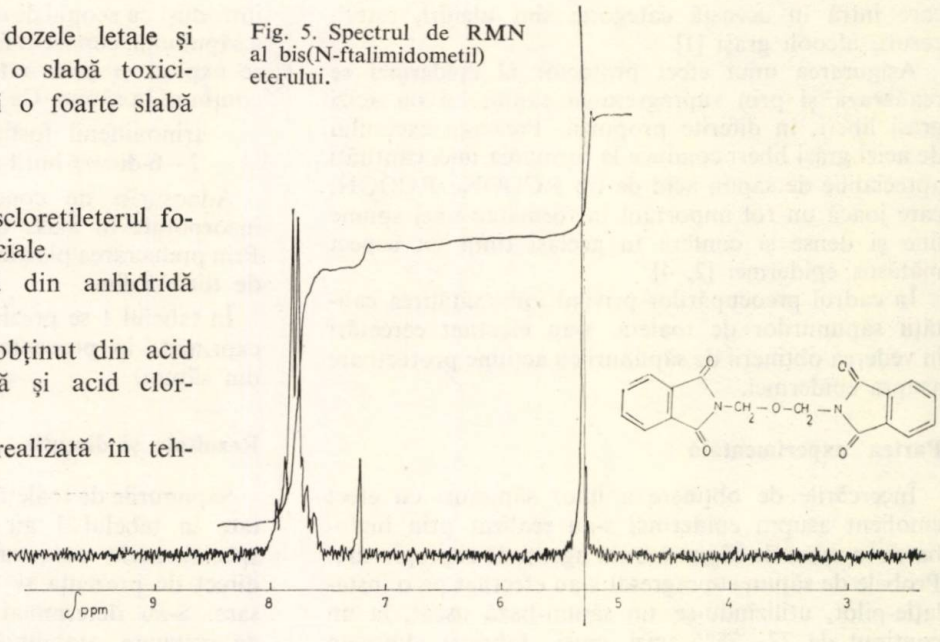


Fig. 5. Spectrul de RMN al bis(N-ftalimidometil) eterului.

și calculînd dozele eficace, dozele letale și indicii terapeutici, au arătat o slabă toxicitate, dar, în același timp, și o foarte slabă acțiune analgezică.

★

Succinimida, zaharina și biscloretileterul folosite au fost produse comerciale.

Ftalimida a fost obținută din anhidridă ftalică și amoniac.

Bisclormetileterul a fost obținut din acid clorsulfonic, paraformaldehidă și acid clorhidric concentrat.

Analiza elementară a fost realizată în tehnica semimicro.

Temperaturile de topire au fost determinate cu ajutorul unui microscop cu masă de încălzire, Böetius, fără aplicarea corecțiilor de temperatură.

Spectrele de rotație—vibrație au fost înregistrate cu un spectrograf Specord IR-75 la discuri cu KBr.

Spectrele de excitație electronică au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Specord UV-vis la soluții în metanol.

Spectrele RMN au fost înregistrate cu un aparat Varian EM-360 de 60 MHz.

Bibliografie

1. MAIER, K., Brevet R.F.G., 896810, 1953, (C.A., **52**, 2271 p).
2. BIEL, J. A. și PIERRO, F. D., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 4612.
3. WILLE, F., DIRR, K. și HERBER, H, Liebigs Ann. Chem., 591, 1955, p. 177.
4. HAMMAR, C. G., HAMMER, W., HOLMSTEDT, B., KARLÉN, B., SJOQUIST, F. și VESSMAN, J., Biochem. Farmacol., **17**, 1968, p. 1931.
5. DOBRESCU, D., IOVU, M., CRISTEA, E. și BALOCH, W. A., Brevet R.S.R., 88.609, 1976.
6. MOHAMED ABD EL HAFEZ OMAIMA, Teză de doctorat, București, 1980.
7. TSCHERNIAK., Patent german, 134.979 și 134.980; Chem. Zentr. II, 1902. p. 1084, 1164,
8. SACHS, F., Ber. **31**, 1898, p. 3230
9. KIKUO ADACHI și MASANISA OTA, Kanazawa Dagaku Yakugakubu kenkyn Nempo **7**, 1957, p. 10; C.A. **52**, 1958, p. 9148.
10. ZINNER, G., KLIGER, W., RITTER, W., BOEHLKE, H., Ber., **99**, nr. 5, 1966, p. 1678.
11. LANG, L., Absorbtion spectra în the infrared region, I, Akademie Kiadó, Budapest, 1974, p. 163,
12. OTTING, W., NEUGEBAUER, F. A., Ber. **95**, 1962, p. 540.

Intrat în redacție: 18.XI.1982

STELIAN ANASTASIU
AURELIA ŞTEFĂNESCU
MARIANA MĂNTESCU

Cercetări privind supragresarea săpunurilor de toaletă

C.Z. 661.185

Lucrarea prezintă încercările întreprinse pentru obţinerea unor săpunuri de toaletă supragresate. Ca urmare a studiilor efectuate cu diferiţi agenţi de supragresare s-au selecţionat formulări de condiţionare pentru obţinerea de săpunuri de toaletă de calitate.

The paper presents the experiments made for producing superfatted toilet soaps. Studies with several superfatting additives were made. The authors formulated some built toilet soaps having good foaming properties and skin compatibility.

В работе описываются попытки получения туалетных мыл повышенной жирности. В результате проверки различных агентов переожирения были установлены составы кондиционирования для получения качественных туалетных мыл.

Este cunoscut faptul că, prin acţiunea sa detergentă, săpunul nu realizează numai îndepărtarea murdăriei de pe piele (care este obiectivul dorit), ci, în acelaşi timp, îndepărtează şi uleiurile şi grăsimile naturale ale pielei. În încercarea de a elimina pierderea acestor grăsimi naturale ale pielei, s-a trecut la elaborarea unor sortimente de săpunuri cu conţinut de uleiuri, denumite în literatură „uleiuri de baie". Substanţele care intră în această categorie sînt uleiuri, esteri, ceruri, alcooli graşi [1].

Asigurarea unui efect protector al epidermei se realizează şi prin supragresarea săpunului cu acizi graşi liberi, în diferite proporţii. Prezenţa excesului de acizi graşi liberi conduce la formarea unei cantităţi apreciabile de săpun acid de tip RCOONa·RCOOH, care joacă un rol important în formarea unei spume fine şi dense şi conferă în acelaşi timp un aspect mătăsos epidermei [2, 4].

În cadrul preocupărilor privind îmbunătăţirea calităţii săpunurilor de toaletă, s-au efectuat cercetări în vederea obţinerii de săpunuri cu acţiune protectoare asupra epidermei.

Partea experimentală

Încercările de obţinere a unor săpunuri cu efect emolient asupra epidermei s-au realizat prin înglobarea în masa de săpun a unor agenţi de supragresare. Probele de săpun supragresat s-au efectuat pe o instalaţie-pilot, utilizîndu-se un săpun-bază uscat, la un conţinut de 77—78% acizi graşi, fabricat dintr-un amestec de grăsimi animale, uleiuri vegetale şi înlocuitori de grăsimi, respectiv seu, untură, ulei de cocos si colofoniu.

Agenţii de supragresare încercaţi au fost următorii:

— dietanolamida acizilor din ulei de cocos;
— monoetanolamida stearică polietoxilată cu 14 moli oxid de etilenă;
— monostearat de dietilenglicol;
— ulei de vaselină medicinal;
— aczii graşi din ulei de cocos, distilaţi.

Dr. ing. STELIAN ANASTASIU, chim. AURELIA ŞTEFĂNESCU şi chim. MARIANA MĂNTESCU, ICECHIM —Bucureşti.

Formulările de condiţionare a săpunului-bază pentru obţinerea săpunului de toaletă conţin, în afara agenţilor de supragresare, un agent complexant ai ionilor metalelor grele (în acest caz, sarea disodică a acidului etilendiamintetraacetic), bioxid de titan, colorant, parfum. La folosirea acizilor graşi din ulei de cocos drept agent de supragresare, formulările de condiţionare s-au completat cu agenţi antioxidanţi, introduşi cu scopul de a inhiba procesul de autooxidare a săpunului, cunoscut fiind faptul că rîncezirea acestuia se explică şi prin autooxidarea acizilor graşi liberi conţinuţi în săpun. Ca agenţi antioxidanţi s-au folosit:

— trinonilfenil fosfit de sodiu tehnic;
— 2—6-di-*terţ*-butil-*p*-crezol.

Adaosurile de condiţionare menţionate au fost încorporate în masa de săpun la faza de malaxare. Prin prelucrarea plastică a acestuia s-a obţinut săpunul de toaletă finit.

În tabelul 1 se prezintă adaosurile de condiţionare, exprimate în procente greutate, faţă de acizii graşi din săpun.

Rezultate şi discuţii

Săpunurile de toaletă obţinute cu adaosurile prezentate în tabelul 1 au fost testate, urmărindu-se în special acele caracteristici care pot fi influenţate direct de prezenţa şi natura agenţilor de supragresare. S-au determinat în acest scop caracteristicile de spumare, stabilitatea în timp a săpunurilor de toaletă obţinute experimental şi efectul de emoliere a epidermei.

Caracteristicile de spumare s-au determinat prin metoda standardizată (STAS 5774—68), pentru o soluţie de săpun de concentraţie 5 g/l, în apă de duritatea 10° dH, la temperatura de 25°C.

În tabelul 2 se prezintă puterea de spumare şi stabilitatea spumei pentru săpunurile de toaletă supragresate, în comparaţie cu un săpun de toaletă fără adaos de agent de supragresare, dar conţinînd aceleaşi cantităţi de etilendiamintetraacetat de sodiu, bioxid de titan, colorant şi parfum (proba nr. 11).

Tabelul 1

ADAOSURI DE CONDIȚIONARE, %

Nr. probei	Dietanol-amida acizilor de cocos	Monoeta-nolamidă stearică $n = 14$	Mono-stearat de dietilen-glicol	Ulei de vaselină	Acizi grași din ulei de cocos	Bioxid de titan	Etilen-diamin-tetra-acetat de sodiu	Trinonil-fenil-fosfit de sodiu	2-6-di-*terț* butil-*p*-crezol	Colorant	Parfum
1	1,25	—	—	—	—	0,25	0,125	—	—	0,01	1,5
2	—	—	2,0	—	—	0,25	0,125	—	—	0,01	1,5
3	—	—	—	0,75	5,0	0,25	0,125	—	—	0,01	1,5
4	—	1,25	—	—	—	0,25	0,125	—	—	0,01	1,5
5	—	—	—	0,75	—	0,25	0,125	—	—	0,01	1,5
6	—	—	—	0,75	5,0	0,25	0,125	0,312	—	0,01	1,5
7	—	—	—	0,75	5,0	0,25	0,125	—	0,125	0,01	1,5
8	—	—	—	0,75	5,0	0,25	0,125	0,125	—	0,01	1,5
9	1,25	—	—	—	2,5	0,25	0,125	0,125	—	0,01	1,5
10	—	1,25	—	—	2,5	0,25	0,125	0,125	—	0,01	1,5

Datele prezentate în tabelul 2 evidențiază influența pe care o exercită agentul de supragresare asupra caracteristicilor de spumare ale săpunului. În general, agenții de supragresare încercați păstrează calitățile spumante ale săpunului, cu excepția dietanolamidei de cocos, care exercită un efect de inhibare a spumării (proba nr. 1). Cele mai bune caracteristici de spumare s-au înregistrat pentru săpunurile supragresate cu acizi grași din ulei de cocos și ulei de vaselină (probele nr. 7 și 8), cu adaos de 0,125% agent antioxidant.

Stabilitatea săpunurilor s-a determinat printr-un test de laborator, care constă în iradierea cu raze ultraviolete a probei de săpun și determinarea indicelui de peroxid după diferite perioade de expunere; rezultatele se exprimă grafic — indice de peroxid (exprimat în miliechivalenți oxigen per kilogram săpun) în funcție de timpul de iradiere (exprimat în ore).

Rezultatele testului de stabilitate aplicat celor zece probe de săpun supragresat se prezintă grupat, și anume: în figura 1 se prezintă rezultatele obținute asupra săpunurilor supragresate fără adaos de agenți antioxidanți (probele nr. 1—5), iar în figura 2 se prezintă rezultatele obținute asupra săpunurilor supragresate cu adaos de agenți antioxidanți (probele nr. 6—10).

Tabelul 2

CARACTERISTICILE DE SPUMARE A SĂPUNURILOR DE TOALETĂ SUPRAGRESATE

Nr. probei	Puterea de spumare, cm³		Stabilitatea spumei
	la 30 s	la 3 min	
1	120	110	0,917
2	570	537,5	0,943
3	550	528	0,960
4	555	535	0,964
5	535	515	0,963
6	545	525	0,963
7	565	545	0,965
8	565	550	0,973
9	540	520	0,962
10	550	525	0,955
11	555	534	0,962

Conform curbelor prezentate în figurile 1 și 2, reiese că o bună stabilitate o prezintă săpunul supragresat cu monoetanolamidă stearică polietoxilată cu 14 moli oxid de etilenă (proba nr. 4, fig. 1) și săpunurile supragresate cu amestec de acizi grași de cocos și dietanolamida acizilor de cocos, ulei de vaselină și monoetanolamidă stearică polietoxilată cu 14 moli

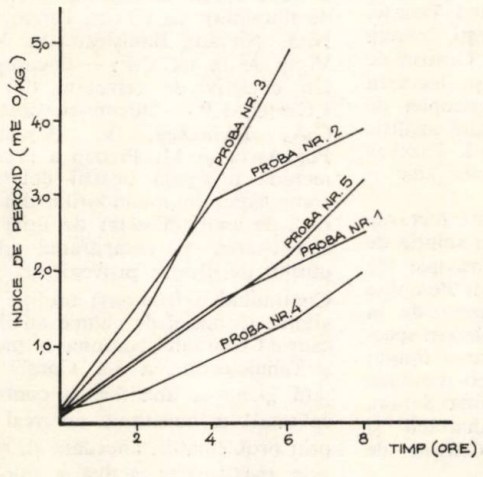


Fig. 1. Variația indicelui de peroxid în funcție de timpul de iradiere, pentru săpunurile supragresate, fără adaos de agenți antioxidanți.

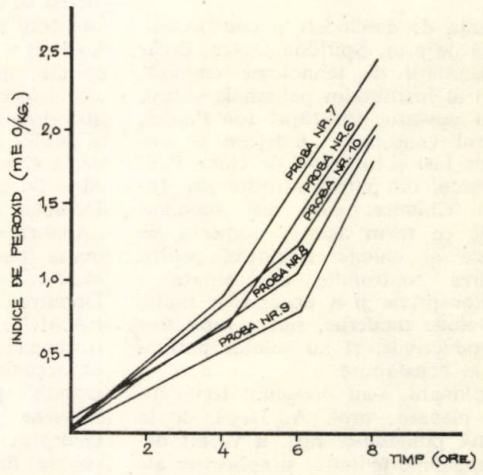


Fig. 2. Variația indicelui de peroxid în funcție de timpul de iradiere, pentru săpunurile supragresate, cu adaos de agenți antioxidanți.

oxid de etilenă şi adaos de agent antioxidant (probele nr. 8, 9 şi 10, fig. 2). Adaosul de agent antioxidant aduce o îmbunătăţire substanţială stabilităţii săpunului. Un adaos de 0,125% trinonilfenil fosfit de sodiu la un săpun supragresat cu acizi graşi şi ulei de vaselină scade valoarea indicelui de peroxid la aproximativ 1/4 din valoarea aceluiaşi săpun fără adaos de agent antioxidant (proba nr. 8, fig. 2, faţă de proba nr. 3, fig. 1).

Efectul de emoliere s-a apreciat subiectiv, prin aspectul epidermei mîinilor după spălarea cu săpunurile respective în apă curentă, rece. Toate probele de săpun supragresate au conferit epidermei un aspect plăcut, fără să se poată face diferenţieri calitative între probe.

Concluzii

Ca urmare a cercetărilor efectuate pentru supragresarea săpunurilor de toaletă s-au desprins următoarele:

— Săpunuri de toaletă cu bune proprietăţi de spumare, emoliere şi stabilitate în timp se obţin utilizînd ca agenţi de supragresare monoetanolamida stearică polietoxilată cu 14 moli oxid de etilenă şi amestecuri de acizi graşi din ulei de cocos, distilaţi cu ulei de vaselină, dietanolamida, acizilor de cocos şi monoetanolamida stearică polietoxilată cu 14 moli oxid de etilenă, cu adaos de agent antioxidant.

— Trinonilfenil fosfitul de sodiu (fabricat în R.S.R.) reprezintă un agent antioxidant eficace pentru stabilizarea săpunurilor de toaletă supragresate cu agenţi conţinînd acizi graşi.

Bibliografie

1. FERRARA, P. J., DALBY, G., BARNES, C. jr., şi GORDON, R., Brevet S.U.A., 3941712, 1976.
2. SMITH, B. R., şi TOMLINSON, K., Brevet S.U.A., 3926829, 1975.
3. HUMPHREYS, P. F., şi WILLIS, E., Brevet R.F.G., 2509396, 1975.
4. UNILEVER, N. V., Brevet R.F.G., 2360869, 1973.

Intrat în redacţie: 6.IV.1982

cronică

Chimia analitică şi controlul de calitate Iaşi, 19—20 mai 1983

A treia consfătuire pe ţară „Chimia analitică şi controlul de calitate" s-a desfăşurat la Institutul politehnic din Iaşi, în zilele de 19 şi 20 mai 1983, fiind organizată de Consiliul judeţean al sindicatelor Iaşi, Comisia de chimie analitică, din cadrul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor şi cu sprijinul unităţilor M.I.Ch. şi al institutelor de învăţămînt superior din municipiul Iaşi.

Programul consfătuirii a cuprins un număr de 86 de lucrări, împărţite în două secţiuni: secţiunea I, metode electrometrice şi spectrometrice de analiză, şi secţiunea a II-a, metode de separare şi diverse alte metode de analiză.

În şedinţa de deschidere a consfătuirii, condusă de prof. Spiridon Oprea, decanul Facultăţii de tehnologie chimică, din cadrul Institutului politehnic — Iaşi, au luat cuvîntul tovarăşul Ion Purdel, secretarul Consiliului judeţean al sindicatelor Iaşi şi tovarăşul dr. chim. Paul Zugrăvescu, din partea Ministerului Industriei Chimice, care au subliniat sarcinile ce revin acestui domeniu de activitate al chimiei analitice, pentru asigurarea controlului de calitate a materiilor prime şi a produselor finite, prin metode moderne, sigure, obiective şi reproductibile, şi au salutat participanţii la consfătuire.

În continuare, s-au prezentat trei conferinţe plenare: prof. A. Duca, de la Institutul politehnic—Iaşi, a vorbit despre principiile teoretice şi aplicative ale analizei „stripping", prof. L. Kekedy, de la Universitatea „Babeş-Bolyai" din Cluj-Napoca a vorbit despre noi tipuri de senzori pentru analiza gazelor şi prof. G. E. Baiulescu, de la Institutul politehnic — Bucureşti, despre „Tendinţe actuale în chimia analitică."

Tot în cadrul unei şedinţe plenare, reprezentanţii cunoscutei firme producătoare de aparatură VEB Carl Zeiss Jena, ing. V. Vasilescu şi G. Wolf au prezentat conferinţa „Noua aparatură optică-fizicală de analiză," realizată de firmă.

Dintre lucrările prezentate în cadrul secţiunii I, se menţionează pentru tematica abordată, cît şi pentru modul de prezentare şi tratare a problemelor, comunicările „Determinarea ciclamaţilor cu ajutorul electrozilor ion-selectivi" de Mariana Ionescu, T. Burghelea de la I.C.C.F. — Bucureşti şi Adriana Ionescu şi E. G. Baiulescu de la Institutul politehnic — Bucureşti; „Studiul posibilităţilor de determinare a Tl(I) din reactivi de înaltă puritate utilizînd polarografia în curent alternativ sinusoidal şi voltametria de stripping anodic" de I. Tănase, Institutul politehnic — Bucureşti, Iuliana Vartireş şi N. D. Totir de la Centrul de chimie fizică — Bucureşti şi lucrarea „Un aspect neglijat al spectroscopiei de absorbţie atomică: „Potenţialul analitic al liniilor de nerezonanţă" de I. Fazekaş de la Centrul de spectrochimie analitică — Bucureşti.

Deosebit de apreciate au fost lucrările „Analiza microelementelor în soluţie de înaltă puritate prin spectroscopie de masă cu scînteie" prezentată de Pompilia Dumitrescu şi Mihaela Băcanu de la I.A.M.N.—Bucureşti şi „Utilizarea spectroscopiei în IR la determinarea tipului de organizare a unor pulberi röentgen amorfe" prezentată de Marina Sahini, Mariene Keul, Maria Zaharescu şi Georgeta Tănase de la Centrul de chimie fizică — Bucureşti.

În domeniul realizării cu forţe proprii a unor aparate de înaltă tehnicitate, se menţioneze lucrările lui E. Cordes şi a colaboratorilor săi L. Kekedy, S. Leoca şi A. Fodor, de la Universitatea „Babeş-Balyai din Cluj-Napoca, referitoare la „Spectrometrul operat ca microprocesor" şi „Modelul experimental de flamfotometru", aparate care au fost realizate şi testate în laboratoarele specializate, urmînd să fie introduse în fabricaţie.

Dintre lucrările prezentate în cadrul secţiunii a II-a se remarcă, pentru ideile originale şi tehnicile moderne de lucru, lucrările: „Aplicarea tehnicilor cromatografice la caracterizarea probelor de hîrtie prin analiza materialelor de încheiere" de M. Drăghici de la Institutul politehnic—Bucureşti şi V. Ilie de la ICECHIM — Bucureşti; „Determinarea oxidului şi a hidroxidului de calciu activi din lianţi minerali, prin metode termice de analiză" de D. N. Todor, de la I.C.P.M.S. — Bucureşti şi „Studii de structură şi puritate pentru o nouă formă de aspirină (acetilsalicilat de aluminiu)" de Viorica Tamaş, Sultana Niţă, Nirvana Budişteanu şi Veronica Vişan de la I.C.C.F. — Bucureşti.

Un colectiv de cercetare din cadrul I.C.P.C.M.P. — Bucureşti, compus din C.A. Didicescu, V. Popescu, A. Pogonariu şi M. Precup a prezentat o metodă originală pentru determinarea compoziţiei compoundurilor din policlorură de vinil, deosebit de utilă pentru cunoaşterea şi compararea compoundurilor de diverse provenienţe.

Continuînd o frumoasă tradiţie în activitatea Comisiei de chimie analitică din cadrul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, a 3-a Consfătuire pe ţară „Chimia analitică şi controlul de calitate" a constituit un real succes, prin problematica abordată şi, mai ales, prin participarea activă a unor specialişti de înaltă calificare din producţie, învăţămînt şi cercetare.

P. G. ZUGRĂVESCU

SORIN OPRESCU
DUMITRU SĂNDULESCU

Separarea amestecurilor de hidrocarburi prin membrane de polimeri

C.Z.: 678.06:66.066:547:2

Sînt prezentate rezultatele studiilor de laborator efectuate în scopul separării amestecurilor de hidrocarburi, prin pervaporare, prin membrane de polimeri. Pornind de la principalele variante ale procesului au fost determinate: energia de activare, diametrele moleculare, coeficienţii de difuziune, pentru amestecuri de benzen-ciclohexan, benzentoluen, m, p-xilen. Este pusă în evidenţă posibilitatea separării amestecurilor menţionate cu costuri energetice reduse.

The results of the laboratory studies carried out with the purpose of separating, by evaporation, the hydrocarbon mixtures through polymer films are presented. Starting from the main principles of the said process, the following have been determined: activation energy, molecular diameters, diffusion coefficient for benzene-cyclohexane, benzen-toluene, m-, p-xilene mixtures. The possibility of performing the separation process of the above mentioned mixtures with less energy costs has also been evidenced.

Излагаются лабораторные результаты по разделению углеводородных смесей испарением через полимерные мембраны. С учетом главных вариантов процесса были определены: энергия активации, молекулярные диаметры, коэффициенты диффузии для смесей бензол-циклогексан, бензол-толуол м, п-ксилолы. Выявлена возможность разделения названных смесей с пониженными энергетическими расходами.

Cercetările au fost făcute în laboratorul de chimie fizică al Facultăţii de tehnologie din cadrul Institutului de petrol şi gaze, Ploieşti. Necesitatea de a descoperi noi posibilităţi de separare, economice din punct de vedere energetic şi care să asigure un grad înalt de separare, a adus în atenţia cercetătorilor separările prin membrane, procese cunoscute de aproape un secol, dar nu încă la scară industrială [1]. Progresele recente făcute în chimia polimerilor, împreună cu preocuparea continuă pentru proiectarea de echipament care să utilizeze tehnologiile de membrană şi care să asigure o separare continuă, pe scară largă şi eficientă, permit realizarea unor procese cu perspective interesante de aplicare în viitor [2].

Dintre procesele de membrană, permeaţia de lichid (pervaporarea) a constituit tema unui număr mare de studii efectuate în ultimii ani. Au fost scoase în evidenţă o seamă de posibilităţi de separare dintre care se menţionează cele mai importante: separarea xilenilor, a azeotropilor (apă — alcooli, cetone), a piridinei, a esterilor. Pentru îmbunătăţirea separărilor au fost făcute încercări de grefare de monomeri în structura polimerilor, care asigură rezistenţa mecanică mai mare şi selectivitate îmbunătăţită [3].

Membranele care constituie obiectul studiului sînt membrane sintetice, permeabile, de difuziune moleculară (polietilenă de joasă sau înaltă presiune, modificată sau nu) [4].

Procesul de separare se bazează pe acţiunea presiunii care produce un transport preferenţial prin membrană, implicînd trei etape distincte [5]:

a — dizolvarea penetrantului în membrană;
b — difuziune activată în direcţia entalpiei libere minime;
c — desorbţia penetrantului pe cealaltă parte a membranei.

În pervaporare (spre deosebire de permeaţia de gaz) viteza de permeaţie este independentă de diferenţa de presiune pe cele două feţe ale membranei, existînd deja un gradient de concentraţie foarte mare între faza lichidă şi faza vapori, difuziunea bazîndu-se pe prima lege a lui Fick:

$$r = \frac{dn}{dt} = -D\frac{dc}{dx} \qquad (1)$$

Ing. SORIN OPRESCU, Combinatul petrochimic — Teleajen.
Prof. dr. ing. DUMITRU SĂNDULESCU, Institutul de petrol şi gaze — Ploieşti

În legătură cu mecanismul difuziunii au fost emise ipoteze care explică parțial fenomenele ce au loc, nefiind fundamentată o teorie completă, unitară, și anume:

— Schrodt și alții susțin că legăturile de hidrogen dintre filmul de polimer și solvent sînt determinate [6].

— Michaels și alții propun un tip de acțiune de sitare între cristalele de polimer ca mod de control al selectivității [7].

— Binning susține existența unei zone de soluție și a unei zone în care are loc vaporizarea permeatului, ultima zonă fiind mult mai mică ca prima, interfața respectivă asigurînd selectivitate maximă. Cea din urmă ipoteză este cea mai plauzibilă [8].

Partea experimentală

În cadrul determinărilor au fost studiate din punctul de vedere al fenomenelor de transport și echilibru de solubilitate probe de polietilenă de joasă și înaltă presiune. Au fost aplicate metoda viscozimetrică pentru determinarea masei moleculare medii și metoda densității pentru determinarea cristalinității, verificată calitativ prin datele spectroscopice în IR, cu ecuația (2) utilizată de Merten și Rickles [9]:

$$A = \frac{dc - d}{dc - da} \qquad (2)$$

în care:

dc este densitatea polimerului cristalizat la 20°C = = 1,014 g/cm³;
da — densitatea polimerului amorf la 20°C = = 0,854 g/cm³;
d — densitatea probei, g/m³;
A — conținutul de polimer amorf.

Hidrocarburile studiate au fost caracterizate prin următoarele proprietăți: masa moleculară, densitatea, indicele de refracție, căldura specifică, punctul de fierbere.

Schema principală a instalației de laborator este redată în figura 1.

Suprafața totală a celor cinci membrane este 32,5 cm². Sistemul s-a testat la 10 mm Hg pentru verificarea etanșeității.

Lichidul studiat (substanță simplă sau amestec) este încălzit la mai multe temperaturi, moleculele difuzînd prin filmul de polimer, cantitatea difuzată fiind măsurată și analizată prin diferite metode.

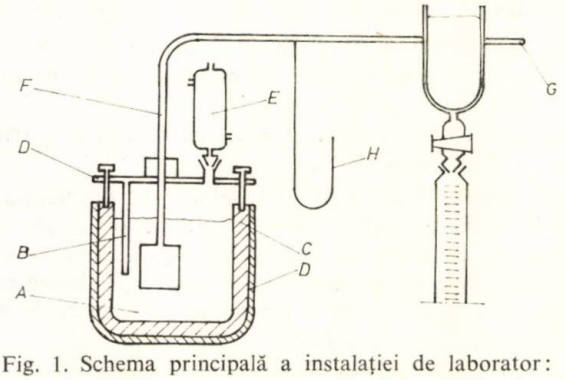


Fig. 1. Schema principală a instalației de laborator: *A* — vas permeație; *B* — termometru; *C* — manta încălzire; *D* — capac manta; *E* — refrigerent; *F* — sistem de vid; *H* — manometru; *G* — tub cu cărbune activ.

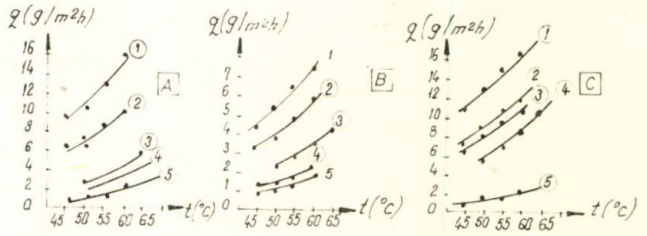


Fig. 2. Variația vitezei de permeație cu temperatura pentru trei tipuri de membrană de polietilenă de înaltă presiune, în cazul unei serii de 5 hidrocarburi: *A* — fără adaos: *1* — benzen; *2* — ciclohexan; *3* — toluen; *4* — o-xilen; *5* — p-xilen. *B* — cu adaos de 0,05% negru de fum: *1* — ciclohexan; *2* — benzen; *3* — toluen; *4* — *p*-xilen; *5* — *o*-xilen. *C* — cu adaos de 0,2% TiO_2; *1* — benzen; *2* — ciclohexan; *3* — toluen; *4* — o-xilen; *5* — *p* xilen.

În timpul determinărilor au fost măsurate: temperatura, presiunea și masa de substanță difuzată, prin cîntărire.

S-a lucrat la presiuni cuprinse între 100—180 mm Hg, temperaturi cuprinse în intervalul 40—70°C, cantitatea permeată fiind determinată prin cîntărire. Timpul afectat unei determinări a fost cuprins între 30 și 60 min.

În cazul amestecurilor s-au prevăzut în plus o serpentină de răcire cu zăpadă carbonică și 3 barbotoare pentru a da posibilitatea analizării variației concentrației produselor după absorbția în tetralină (cantitatea de tetralină fiind măsurată în prealabil).

Pentru analiza compoziției amestecului inițial și a permeatului absorbit în tetralină a fost folosită metoda cromatografică.

Au fost supuse analizei amestecuri de benzen — toluen, benzen — ciclohexan și amestec *m*-*p*-xilen.

S-a lucrat în următoarele condiții:

Aparat: Carlo Erba 2450 cu detector cu ionizare în flacără.

Faza staționară: Silan 10 c (cianopropilsilicon);

Coloană capilară din sticlă cu $l = 22$ m și ∅ int. = 0,3 mm.

Temperaturi: coloană 50°C timp de 40'' — după care pînă la 110°C programare de temperatură cu 30°C/min.

Gaz purtător: H_2 cu debit 2 ml/min.

Integrator: Minigrator Spectro Physics.

Rezultate și discuții

Pe baza determinărilor experimentale au fost construite graficele $q = f(t)$ (fig 2) adică s-a reprezentat grafic variația vitezei de permeație cu temperatura. Procesul de permeație este un proces activat termic, verificînd o ecuație de tip Arrhenius [10]:

$$q = q_0 \cdot e^{-E/RT}$$

care permite determinarea energiei de activare (fig. 3). A fost determinată energia de activare cu ajutorul unui program pe calculator bazat pe metoda celor mai mici pătrate, cu un interval de încredere de ± 30 cal/mol. S-au mai determinat factorul preexponențial, coeficientul de difuziune și diametrele moleculare în lichid (tab. 1). Coeficientul de difuziune s-a obținut pornind de la legea întîi a lui

Tabelul 1

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE, COEFICIENȚILOR DE DIFUZIUNE, DIAMETRELOR MOLECULARE, PENTRU BENZEN, FOLOSIND TREI TIPURI DE POLIETILENĂ DE PRESIUNE ÎNALTĂ

Tipul membranei	Temperatura, °C	Energie de activare, cal/mol,	Coeficient de difuziune × 10^{14}	Diametrul molecular, Å	Factor preexponențial
Polietilenă de înaltă presiune cu adaos 0,2% TiO_2	45	6367	7,74	6,33	$2,28 \cdot 10^5$
	50	6372	7,86	6,34	$2,34 \cdot 10^5$
	55	6380	7,96	6,35	$2,41 \cdot 10^5$
Polietilenă de înaltă presiune cu adaos 0,05% negru de fum	45	7354	0,13	6,33	$5,81 \cdot 10^5$
	50	7360	0,16	6,34	$5,87 \cdot 10^5$
	55	7372	0,21	6,35	$5,84 \cdot 10^5$
Polietilenă de înaltă presiune fără adaos	45	6998	0,51	6,33	$6,52 \cdot 10^5$
	50	7003	0,55	6,34	$6,58 \cdot 10^5$
	55	7010	0,60	6,35	$6,64 \cdot 10^5$

Fick, neglijînd concentrația în fază vapori față de concentrația în faza lichidă:

$$D = \frac{q \cdot L}{d} \cdot 10^9 \qquad (3)$$

în care:

q este viteza de permeație, g/m²h;
L — grosimea filmului, m;
d — densitatea, g/cm³;
D — coeficient de difuziune, m²/h.

Diametrul moleculelor a fost determinat pe baza volumului molar considerînd moleculele drept sfere.

$$S = \left(\frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} \cdot \frac{10^6}{0{,}52} \right)^{1/3} \qquad (4)$$

în care:

S este diametrul moleculei, m;
M — masa molară, g/mol;
d — densitate, g/cm³;
N — numărul Avogadro, $6{,}023.10^{23} mol^{-1}$

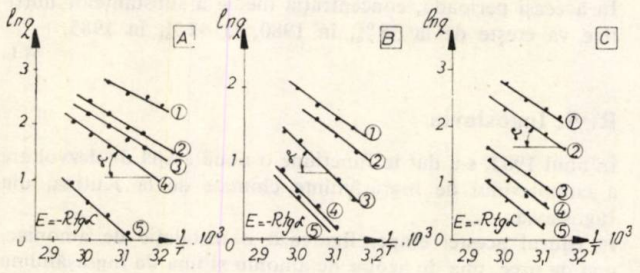


Fig. 3. Determinarea energiei de activare pentru 3 tipuri de membrană de polietilenă de înaltă presiune, în cazul hidrocarburilor:

A — fără adaos: *1* — benzen; *2* — ciclohexan; *3* — toluen; *4* — *o*-xilen; *5* — *p*-xilen. *B* — cu adaos de 0,05 % negru de fum: *1* — ciclohexan; *2* — benzen; *3* — toluen; *4* — *p*-xilen; *5* — *o*-xilen. *C* — cu adaos de 0,2% TiO_2: *1* — benzen; *2* — ciclohexan; *3* — toluen; *4* — *o*-xilen; *5* — *p*-xilen.

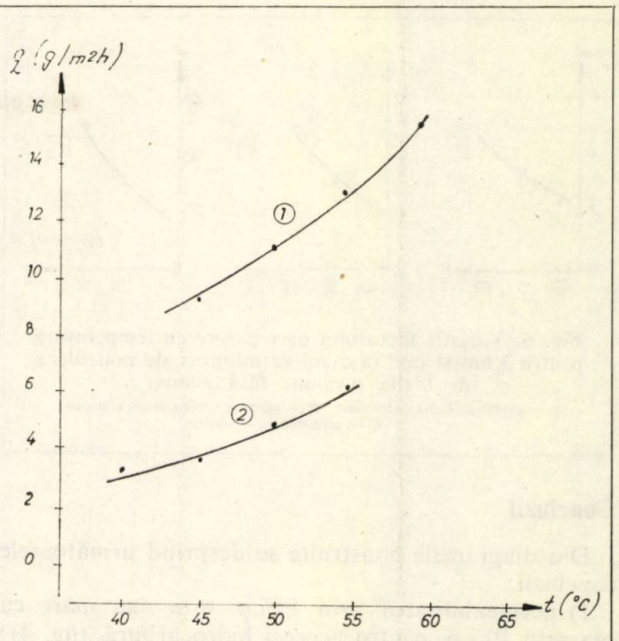


Fig. 4. Comparație între vitezele de permeație ale benzenului prin polietilenă de:

1 — înaltă presiune. *2* — joasă presiune;

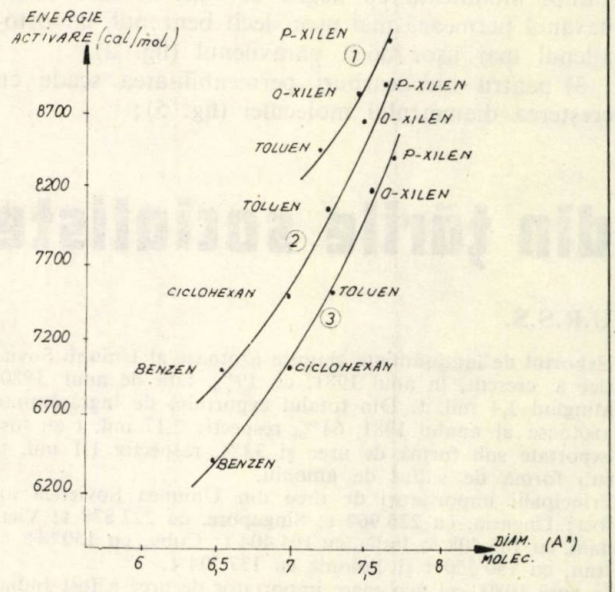


Fig. 5. Variația energiei de activare cu diametru molecular pentru 3 tipuri de membrană de polietilenă de înaltă presiune.:

1 — cu adaos de 0,2% TiO_2; *2* — fără adaos; *3* — cu adaos de 0,05% negru de fum.

Reprezentînd grafic variația energiei de activare cu diametrul molecular se obține o curbă din alura căreia se observă că un diametru mai mare al moleculei atrage o energie de activare mai mare.

În cazul amestecurilor s-a urmărit variația factorului de separare (definit ca raport între raportul concentrațiilor în faza vapori a componentului *B* față de *A* și raportul concentrațiilor în faza lichidă a componentului *B* față de *A*) cu temperatura.

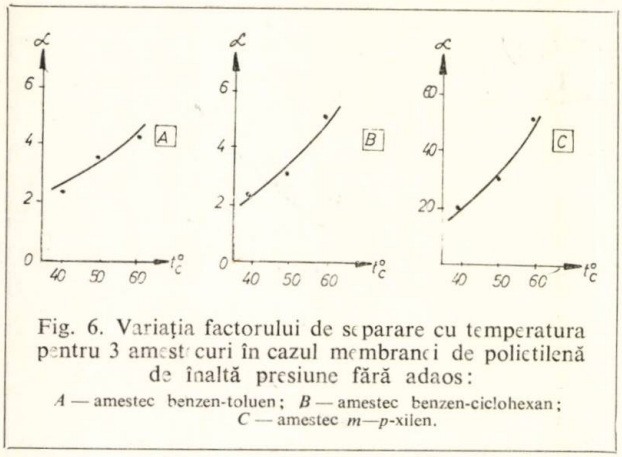


Fig. 6. Variația factorului de separare cu temperatura pentru 3 amestecuri în cazul membranei de polietilenă de înaltă presiune fără adaos:
A — amestec benzen-toluen; *B* — amestec benzen-ciclohexan; *C* — amestec *m*—*p*-xilen.

4) în cazul amestecurilor se observă că factorul de separare crește cu temperatura, curba de permeație a amestecului fiind cuprinsă între factorii de separare ai componenților puri (fig. 6). Se observă că în cazul amestecului de meta și paraxilen există o posibilitate foarte bună de separare obținîndu-se un amestec cu o concentrație foarte mare de paraxilen.

Pentru realizarea industrială a separării au fost elaborate scheme similare ca principiu cu procesele de fracționare și anume, asocieri de compartimente în cascadă, fiind posibilă separarea avansată a amestecurilor cu consumuri energetice scăzute dar necesitînd suprafață mare pe unitatea de volum [11—14].

Concluzii

Din diagramele construite se desprind următoarele concluzii:

1) permeabilitatea prin PEî.p. este mai mare ca cea prin PEj.p. pentru aceeași hidrocarbură (fig. 4);

2) permeabilitatea pentru polietilenă nemodificată este mai mare decît pentru cea modificată cu negru de fum sau dioxid de titan pentru aceeași hidrocarbură, iar pentru hidrocarburi diferite este mai mare pentru cea cu diametrul mai mic exceptînd membrana de PEî.p. modificată cu negru de fum în care ciclohexanul permează mai ușor decît benzenul, iar ortoxilenul mai ușor decît paraxilenul (fig. 2);

3) pentru hidrocarburi permeabilitatea scade cu creșterea diametrului moleculei (fig. 5);

Bibliografie

1. SDRULA, N. SĂNDULESCU, D., Rev. chim., **30**, nr. 7, 1979, p. 536
2. HAMDY, M., Teza de doctorat, Inst. Petrol și Gaze, 1979, p. 80.
3. CHOO, H., Advances in petroleum chemistry and refining, I, J. J. Mc Ketta, interscience, N. Y., 1962, p. 22.
4. HWANG, S., KAMMERMEYER, K., Techniques of chemistry, II, 7, McGraw Hill, N.Y., 1975, p. 34.
5. HEITH, H., PADEEN, F., J. Polym. Sci. Part. A-2,4, 1966, p. 267.
6. CUTLER, D., HENDRA, P., Polimers, **18**, 7, 1977, p. 950.
7. HENDUS, H., J. Polym. Sci., Part. B-5, **6**, 1967, p. 430.
8. BINNING, R. C., LEE, R. I., Ind. Eng. Chem. **53**, 1, 1961, p. 45—49.
9. MERTEN, H., RICKLES, R., Desalination by revers osmosis, I, McGraw Hill, N. Y., 1966, p. 54—56.
10. MARTIN, A., FOX, J., Proc. Roy. Soc. Union, Part. A-**1**, **175**, 208, 1940, p. 65.
11. RHODEL, M., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 10, 1963, p. 611.
12. LOWELL, P., McCrum N., J. Polym. Sci., Part. A-**2**, **10**, 1971, p. 1935.
13. OKADA, T., MENDELKERN, L., Polymers Eng. Sci., 7, 282, 1967, p. 84.
14. MENDELKERN, I., Phy. Chem., **75**, nr. 7, 1971, p. 396—398.

Intrat în redacție: 12.VI.1982

din țările socialiste

U.R.S.S.

Exportul de îngrășăminte chimice azotoase al Uniunii Sovietice a crescut, în anul 1981, cu 19%, față de anul 1980, atingînd 3,4 mil. t. Din totalul exportului de îngrășăminte azotoase al anului 1981, 64%, respectiv 2,17 mil. t au fost exportate sub formă de uree și 32%, respectiv 1,1 mil. t, sub formă de sulfat de amoniu.

Principalii importatori de uree din Uniunea Sovietică au fost: Ungaria, cu 226 962 t; Singapore, cu 222 828 t; Vietnam, cu 185 408 t; India, cu 164 404 t; Cuba, cu 150 868 t; Iran, cu 150 550 t și Polonia cu 137 294 t.

În anul 1980, cel mai mare importator de uree a fost India, cu 183 728 t, urmată de Cuba, Polonia și Pakistan.

În ceea ce privește sulfatul de amoniu, atît în anul 1980, cît și în 1981, cel mai mare importator a fost Cuba, preluînd 37 și, respectiv, 36% din întreaga cantitate exportată de Uniunea Sovietică.

Cantități importante de sulfat de amoniu au fost, de asemenea, exportate în Turcia, Iugoslavia și Vietnam.

Exportul de amoniac al Uniunii Sovietice a crescut de la 1,8 mil. t N în anul 1980, la 2 mil. t N, în 1981. Principalul importator a fost S.U.A. (820 000 t N, în 1980, și, respectiv, 592 400 t N, în 1981) urmată de Italia (225 500 t N, în 1980, și, respectiv, 312 100 t N, în 1981), Olanda (115 400 t N, în 1980, și, respectiv, 152 900 t N, în 1981), Franța (132 400 t N, în 1980, și, respectiv, 137 000 t N, în 1981) și Turcia (41 000 t N, în 1980, și, respectiv, 128 100 t N, în 1981). Alți importatori de amoniac, de sub 100 000 t N/an, au fost, în anul 1981, Grecia, Norvegia, Polonia și Mozambic.

Conform prevederilor actualului plan cincinal, la nivelul anului 1985, industria chimică va livra agriculturii 26,7 mil. t substanțe nutritive, iar în 1990, 30—32 mil. t.

În primul semestru al anului 1982, livrările de îngrășăminte chimice către agricultură au atins 9,5 mil. t substanțe nutritive, ceea ce reprezintă un spor de 409 000 t, față de semestrul I al anului 1980. În aceeași perioadă, producția de îngrășăminte chimice a Uniunii Sovietice a crescut cu 2%, de la 12,2 mil. t substanțe nutritive, în semestrul I/1980, la 12,5 mil. t, în semestrul I/1981.

În paralel cu realizarea unor noi capacități de producție, axate în principal pe îngrășămintele complexe și concentrate, va crește, în actualul plan cincinal, și indicele de utilizare a capacităților de producție existente, de la 83%, în anul 1980, la 95,2%, în 1985.

În aceeași perioadă, concentrația medie a substanțelor nutritive va crește de la 38%, în 1980, la 42%, în 1985.

M.L.

R. S. Iugoslavia

În anul 1982, s-a dat în funcțiune o nouă etapă de dezvoltare a complexului de îngrășăminte chimice de la Kutina, din Iugoslavia.

În cadrul acestei etape, figurează o instalație de amoniac, una de uree, una de azotat de amoniu și una de îngrășăminte complexe.

Pentru moment, aceste instalații vor folosi gazele naturale din Croația, dar în anul 1984 ele vor fi alimentate cu gaze din zăcămîntul Molva II, iar începînd din anul 1985, cu gaze naturale de pe platforma continentală a Mării Adriatice.

M.L

EMIL DANCIU

Evaluarea parametrilor cinetici în procese catalitice gaz—lichid—solid

I. Izomerizarea propenoxidului la compușii carbonilici

C.Z. 66.095.21: 547.313.3—31

Sînt relevate avantajele sistemelor de reacție gaz-suspensie de catalizator în reactorul continuu cu amestecare. Pentru reacțiile simultane (paralele) de izomerizare catalitică a propenoxidului la compușii carbonilici corespunzători, folosind o suspensie de fosfat de aluminiu în ditolilmetan ca amestec catalitic, se determină constantele aparente ale vitezelor de reacție care includ și procesele de absorbție, adsorbție și desorbție. Din variațiile acestora cu temperatura se calculează parametrii cinetici aparenți și se demonstrează astfel posibilitatea dimensionării reactorului cu suspensie, cel puțin pentru un debit specific optim, ca reactor continuu cu amestecare totală, folosit pentru reacții în fază lichidă omogenă.

The advantages of gas-catalyst suspension reaction systems are revealed in a continuous reactor with stirring. The apparent reaction rates constants, including the absorption and desorption processes, are determined for the simultaneous (parallel) reactions for propenoxide catalytic izomerization to the corresponding carbonylic compounds, using a suspension of aluminium phosphate in ditolylmethane as a catalytic mixture. From their variation with the temperature the apparent kinetic parameters are calculated, demonstrating the possibility of sizing the reactors with suspension, at least for an optimum specific flow rate, as a continuous reactor with complete stirring used for reactions in homogeneous liquid phase.

Выявляются преимущества систем реакции газ-суспензия катализатора в реакторе непрерывного действия с перемешиванием. Для одновременных параллельных реакций каталитической изомеризации пропеноксида в соответствующие карбонильные соединения, применяя суспензию фосфата алюминия в дитолилметане в качестве каталитической смеси, определялись кажущиеся константы скорости реакции, включая процессы абсорбции, адсорбции и десорбции. Из их вариации с температурой вычисляются кажущиеся кинетические параметры и демонстрируется таким образом возможность определения размеров реактора с суспензией, хотя бы для одного оптимального значения пропускной способности, как реактора непрерывного действия с полным перемешиванием, применяющегося для реакций в гомогенной жидкой фазе.

Reactorul cu suspensie (slurry reactor), în care un curent de gaze sau vapori este barbotat continuu prin suspensia formată din particule fine de solid (reactant sau catalizator) și un lichid inert, de obicei greu volatil, este utilizat tot mai frecvent în studiul și realizarea unor procese chimice și biochimice de mare importanță industrială. Astfel de sisteme cu solidul ca reactant s-au studiat în absorbția chimică a CO_2 și SO_2 [1—4], procese în care s-a pus în evidență o mărire importantă a vitezei de absorbție, atunci cînd particulele din suspensie sînt foarte fine. Aceeași concluzie rezultă și din studiile întreprinse asupra sistemelor în care solidul este un catalizator [5, 6], situație în care viteza absorbției fizice este mărită sensibil atît de reacția chimică, cît și de simpla prezență a solidului fin divizat, ca în cazul pulberii de cărbune activ. Reactoarele cu suspensie catalitică au căpătat o importanță deosebită, în special, în procese de hidrogenare, oxidare (inclusiv în absorbția biochimică a oxigenului) și polimerizare [7—9]. În mod deosebit este studiată, în ultimul timp, sinteza Fischer-Tropsch, mai ales după declanșarea crizei energetice [10].

Operarea proceselor catalitice gaz — solid în reactorul cu suspensie prezintă unele avantaje importante în raport cu operarea în strat fix și în strat fluidizat:

— accesibilitatea relativ uniformă a catalizatorului de către reactanți, datorită agitării prin barbotare și, eventual, prin amestecare mecanică;

— lipsa variației spațiale a parametrilor reacției (concentrații de reactanți, temperatură etc.) datorită amestecării permite evitarea apariției „spotului cald",

Prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Institutul politehnic—București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

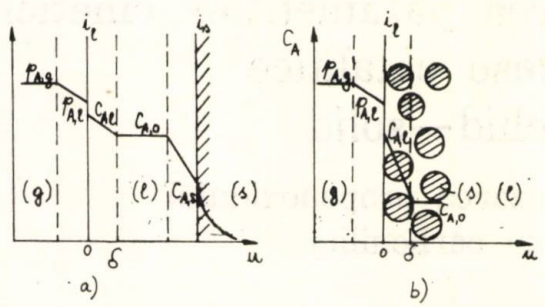


Fig. 1. Model cu rezistenţe înseriate pentru un proces catalitic gaz — lichid — solid:
a — cu dimensiuni mari ale particulelor de catalizator; *b* — cu particule fine de catalizator (diametre de acelaşi ordin ca grosimea stratului-limită de lichid, δ).

care în stratul fix duce deseori la dezactivarea rapidă, ireversibilă şi chiar la sinterizarea catalizatorului;

— prezenţa lichidului elimină procesul de aglomerare (lipire) a particulelor de catalizator în stratul fluidizat, aglomerare provocată deseori de formarea în procesul catalitic a unor produse secundare greu volatile, uneori chiar răşini;

— variaţia temporală slabă a parametrilor reacţiei permite mărirea duratei de funcţionare într-un ciclu prin extracţia continuă a produselor greu volatili (a răşinilor) din porii catalizatorului de către solventul folosit ca mediu de dispersie.

Există, însă, şi dezavantaje în folosirea reactoarelor cu suspensie de catalizator, printre care se menţionează:

— dificultăţile legate de separarea şi reactivarea sau regenerarea catalizatorului după fiecare ciclu de reacţie;

— dependenţa, uneori importantă, a activităţii şi selectivităţii catalizatorului de limitările transferului de substanţă la interfeţele gaz — lichid şi lichid — solid.

În principiu, toate procesele catalitice gaz — solid pot fi executate în reactoare cu suspensie de catalizator, deci în sistem gaz — lichid — solid, cu condiţia alegerii unui lichid inert adecvat. Este şi cazul izomerizării în cataliză eterogenă a propenoxidului. Astfel, trecut la 280°C sub formă de vapori printr-o suspensie de ortofosfat de litiu în hidrocarburi alchil-aromatice sau aromatice (terfenili), propenoxidul se izomerizează preponderent la alcool alilic [11]. Barbotat ca vapori la 200—270°C printr-o suspensie de fosfat de aluminiu în ditolilmetan, propenoxidul se izomerizează la compuşii carbonilici corespunzători (aldehidă propionică şi acetonă) [12]. Pentru cel de-al doilea proces de izomerizare, în lucrare se prezintă un model cinetic şi se determină constantele aparente ale vitezelor de reacţie care includ şi procesele de absorbţie, adsorbţie şi desorbţie, precum şi parametrii cinetici corespunzători variaţiei acestor constante cu temperatura.

Modelul procesului

Metoda uzuală pentru dimensionarea tehnologică a reactoarelor catalitice cu suspensie porneşte de la un model care consideră rezistenţe în serie (fig. 1) în desfăşurarea procesului [6]. Pentru o reacţie de ordinul 1 în raport cu reactantul *A*, dacă se ţine seama de toate rezistenţele posibile întîmpinate de desfăşurarea procesului catalitic, se poate scrie (fig. 1 a):

$$\frac{C_{Ag}^*}{N_A a_l} = \left(\frac{1}{H_A' k_g} + \frac{1}{k_l}\right)\frac{1}{k_s a_l} + \frac{1}{k_s a_s} + \frac{1}{\eta k C_K} \qquad (1)$$

în care:

C_{Ag}^*, este concentraţia reactantului *A* corespunzătoare presiunii parţiale $p_{A,g}$ la echilibru termodinamic, kg/m³;

N_A — fluxul de substanţă *A* care trece, în regim staţionar, din gaz în lichid, deci care reacţionează, kg/m²s;

a_l, a_s — ariile specifice ale celor două interfeţe gaz — lichid şi, respectiv, lichid — solid, m²/m³;

k_g, k_l, k_s — coeficienţii parţiali de transfer de substanţă în cele trei straturi-limită, kg/m²s·at(g/l) şi m/s(l/g, l/s);

H_A' — constanta lui Henry, m³at/kg;

k — constanta vitezei reacţiei catalitice, $m^3/kg_K\,s$;

η — factorul de eficacitate;

C_K — concentraţia catalizatorului, kg_K/m^3.

Deci, viteza globală a procesului eterogen depinde, în cazul cel mai general, de toate rezistenţele la transferul de substanţă posibile şi de rezistenţa cinetică [13, 14].

Acest mecanism este pasibil, în anumite circumstanţe, de anumite modificări, şi anume:

— Dacă particulele de solid sînt suficient de mici în comparaţie cu grosimea filmului şi/sau dacă viteza de reacţie este suficient de mare, interacţiunea dintre difuziune şi reacţia din vecinătatea interfeţei gaz-lichid (i_l) măreşte viteza de absorbţie, încît poate fi utilizat factorul de intensificare (raportul dintre viteza absorbţiei fizice şi viteza absorbţiei chimice) pentru un sistem de reacţie gaz — lichid. În asemenea cazuri, dacă particulele solide au diametrul mediu de acelaşi ordin de mărime cu grosimea efectivă a stratului-limită lichid (δ), viteza de adsorbţie poate atinge o valoare-limită (în fig. 1 b, $C_{A0} \simeq 0$) [6].

— Ecuaţia (1) presupune că atît k_l, cît şi a_l nu depind de concentraţia solidului în suspensie. După unii autori [14, 15], produsul $k_l a_l$, după alţii [17] însăşi a_l, depinde de această concentraţie. Pentru particule fine cu capacitate mare de adsorbţie (de exemplu cărbune activ), se consideră că este afectat chiar k_l, în sensul că aceste particule ajunse la interfaţa gaz-lichid adsorb direct gazul din faza gazoasă [15, 18]. Acest aşa-numit „efect razant" („grazing effect") conduce la o importantă mărire a coeficientului k_l (şi a produsului $k_l a_l$), pînă la realizarea unei concentraţii C_K de la care efectul particulelor rămîne constant [6, 19].

Presupunînd realizate aceste condiţii de fineţe, concentraţie şi capacitate de adsorbţie ale catalizatorului, rezultă că rezistenţa stratului-limită lichid de la interfaţa gaz-lichid este foarte mult redusă sau chiar neglijabilă. Pentru simplificarea în continuare a mecanismului procesului chimic cu catalizatorul în suspensie, mai trebuie adăugate la consideraţiile

expuse ipotezele de lucru introduse în legătură cu sinteza Fischer-Tropsch [7, 10]:

— rezistența la transportul de substanță prin faza gazoasă este neglijabilă în raport cu cea întîmpinată la transportul prin faza lichidă [20]. Dacă aceasta din urmă este neglijabilă, cu atît mai neglijabilă devine prima, mai ales în cazul cînd se lucrează cu vapori de reactant pur;

— efectul difuziunii reactantului prin porii catalizatorului de fier este nesemnificativ pentru particule cu diametrul mai mic decît circa 150 μm [21];

— influența transportului produselor reacției poate fi neglijată, deoarece determinări în reactoare funcționînd în fază gazoasă au arătat că viteza de consum a gazului de sinteză este independentă de compoziția amestecului de reacție;

— rezistența la transferul de reactanți din masa de lichid la particulele de catalizator este neimportantă în comparație cu cea a transportului de la interfața bulelor de gaz la lichid, deoarece aria suprafeței particulelor de catalizator (a_s) este mult mai mare decît aria suprafeței bulelor de gaz (a_l). În felul acesta, viteza globală a procesului catalitic este preponderent limitată de transferul de substanță de la bulele de gaz la masa lichidului și de cinetica intrinsecă.

Din cele arătate rezultă că dacă rezistența la transfer este, în general, mică, rămîne importantă numai cinetica intrinsecă și, deci, viteza procesului se reduce la viteza reacției chimice, exprimată cu o constantă de viteză aparentă de reacție, care include și eventualele influențe moderate ale transferului de substanță. Asemenea simplificări, dacă sînt posibile, sînt avantajoase mai ales în cazurile în care mărimi ca a_l, k_l și fracția de goluri sînt greu sau imposibil de evaluat teoretic sau experimental.

Pentru un reactor continuu cu amestecare totală, funcționînd în regim permanent, bilanțul reactantului A se scrie:

$$Q_v C_{A,i} = V_R v_{R,A} + Q_v C_A \qquad (2)$$

în care:

Q_v este debitul volumetric de amestec de reacție, constant într-o izomerizare, m³/s;

V_K — volumul efectiv de reacție (volumul suspensiei);

$v_{R,A}$ — viteza de reacție a reactantului A, kg/m³·s;

$C_{A,i}$ — concentrația reactantului în afluent, kg/m³;

C_A — concentrația reactantului în amestecul de reacție, kg/m³.

În cazul unei izomerizări de forma:

$$A \underset{\Sigma k'_j}{\overset{\Sigma k_j}{\rightleftharpoons}} \sum P_j \qquad (3)$$

viteza netă de consum se poate scrie (reacții de ordinul I):

$$v_{R,A} = \sum v_j - \sum v'_j = C_A \sum k_j - \sum k'_j C_{p,j} \qquad (4)$$

Considerînd temperatura t și mărimile C_A, Q_v, V_R invariabile într-o experiență dată și introducînd conversia fracționară, X_A și selectivitatea reacției j, σ_j, concentrațiile din (4) se scriu:

$$C_A = C_{A,0}(1-X_A) \text{ și } C_{p,j} = C_{A,0} X_A \sigma_j.$$

Introducînd aceste expresii în (4), se obține pentru viteza globală de consum a reactantului A:

$$v_{R,A} = C_{A,0}\left[(1 - X_A)\sum k_j - X_A \sum k'_j \cdot \sigma_j\right] \qquad (5)$$

iar pentru viteza de consum în reacția particulară j:

$$v_{A,j} = C_{A,0}[(1 - X_A) k_j - X_A k'_j \cdot \sigma_j] \qquad (6)$$

încît bilanțul reactantului A în reacția j devine:

$$Q_v X_{A,j} = V_R[(1 - X_A)\ k_j - X_A k_j \sigma_j] \qquad (7)$$

Introducînd constanta de echilibru pentru o reacție reversibilă:

$$K_j = \frac{k_j}{k'_j} = \frac{X^*_A \cdot \sigma_j}{1 - X^*_A} \qquad (8)$$

din (7) se obține constanta de viteză a reacției directe:

$$k_j = \frac{Q_v}{V_R} \cdot \frac{X_A \sigma_j}{1 - X_A\left(1 + \dfrac{\sigma_j}{K_j}\right)} \qquad (9)$$

Pentru un proces catalitic desfășurat în reactor cu suspensie de catalizator, în care determinantă de viteză poate fi considerată reacția chimică presupusă ireversibilă, se definește analog cu (9) o constantă aparentă de viteză, în care Q_v/V_R se înlocuiește cu Q_m/m_K, mai ușor de evaluat:

$$k_{a,j} = \frac{Q_m}{m_K} \cdot \frac{X_A \sigma_j}{1 - X_A} \qquad (10)$$

în care:

Q_m este debitul de masă al reactantului (amestecului de reacție), kg/s;

m_K — masa de catalizator prezentă în volumul V_K, kg_K

În procesul de izomerizare catalitică a propenoxidului ($A = PO$), prin trecerea vaporilor preîncălziți printr-o suspensie de $AlPO_4$ în ditolilmetan, se obțin, la temperaturi sub 270°C, practic numai aldehidă propionică (AP) și acetonă (Ac). Au loc, deci, două reacții paralele, pe care le presupunem de ordinul I ireversibile. Ireversibilitatea s-a testat prin trecerea, în aceleași condiții de reacție, a unor curenți de vapori ai celor doi compuși carbonilici prin aceeași suspensie de catalizator. Nu se decelează (cromatografic) urme de propenoxid sau din al doilea compus carbonilic. Se poate, deci, scrie:

$$PO\ (1) \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{k_{a,1}} AP\ (2) \\ \xrightarrow{k_{a,2}} Ac\ (3) \end{cases} \qquad (11)$$

încît, exprimînd concentrațiile amestecurilor ternare prin fracții binare (molare sau masice la compușii izomeri):

$$x_{12} = \frac{x_1}{x_1 + x_2}, \quad x_{23} = \frac{x_2}{x_2 + x_3}, \quad x_{13} = \frac{x_1}{x_1 + x_3}$$

cu condiția $\Sigma x_i = 1$,

x_i fiind fracția componentei i (1, 2, 3), pentru expresiile de calcul ale constantelor aparente de viteză se obțin:

$$k_{a,1} = \frac{Q_m}{m_K} \frac{1 - x_{12}}{x_{12}} = k_{0,1} \exp(-E_{a,1}/RT) \quad (12)$$

$$k_{a,2} = \frac{Q_m}{m_K} \frac{1 - x_{13}}{x_{13}} = k_{0,2} \exp(-E_{a,2}/RT) \quad (13)$$

din care rezultă raportul celor două selectivități:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{k_{a,1}}{k_{a,2}} = \frac{k_{0,1}}{k_{0,2}} \exp[-(E_{a,1} - E_{a,2})/RT] \quad (14)$$

Cum:

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 1 \text{ și } k_{a,t} = k_{a,1} + k_{a,2},$$

rezultă în general:

$$\sigma_j = k_{a,j}/k_{a,t} \quad (15)$$

În cazul în care raportul σ_1/σ_2 variază slab cu temperatura T, rezultă că $E_1 = E_2 = E$ și deci:

$$k_{a,t} = k_{a,1} + k_{a,2} = k_0 \exp(-E_{a,t}/RT) \quad (16)$$

în care $k_0 = k_{0,1} + k_{0,2}$.

Relațiile de tip Arrhenius din (12), (13) și (16) vor servi pentru determinarea parametrilor cinetici

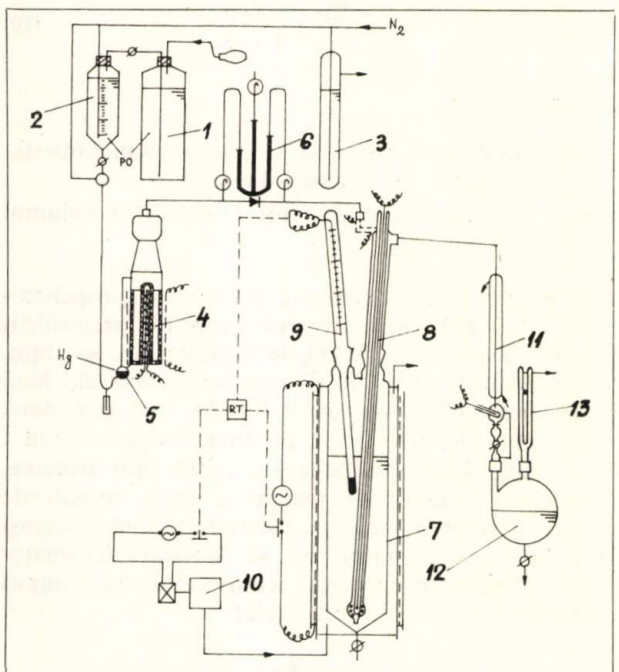


Fig. 2. Instalație de laborator pentru proces continuu în regim staționar, în reactor cu suspensie de catalizator.

dacă modelul simplificat al procesului izomerizării propenoxidului pe $AlPO_4$ este valabil cel puțin pentru un domeniu restrîns de temperatură, pentru aceeași concentrație de catalizator în suspensie și pentru variații mici ale debitului de reactant.

Partea experimentală

Instalația de lucru. În figura 2 este redată schema instalației de laborator alcătuită din alimentatorul cu debit reglabil de reactant (de PO), din reactorul propriu-zis, încălzit la temperatură constantă, și din sistemul de condensare a amestecului de reacție. Reactantul lichid este încărcat intermitent din vasul *1* în vasul măsurător Mariotte *2*, presiunea fiind menținută constantă prin intermediul coloanei cu nivel reglabil de lichid *3*. Fierbătorul *4* funcționează cu nivel de lichid menținut constant cu ajutorul dispozitivului cu Hg *5*. Un debitmetru de vapori cu manometru diferențial *6* indică eventualele variații în alimentare pe durata unei experiențe. După supraîncălzire, vaporii de reactant trec în reactorul propriu-zis *7*, unde străbat un strat de suspensie de catalizator și ies ca amestec de reacție prin schimbătorul de căldură *8*, prin care trec barbotorul și tija termometrului care măsoară temperatura de preîncălzire. Particulele de catalizator aveau diametre sub 60 μm, stratul, fără barbotare și la 20°C, avea diametrul de 56 mm și înălțimea de 125 mm, iar suspensia era constituită din 30 g $AlPO_4$ preparat după [12] și 294 g ditolilmetan (concentrația solidului 9,26%). Reactorul era prevăzut cu o manta de termostatare la care încălzirea electrică și răcirea cu aer funcționau alternativ pe durate comandate de același termometru cu contact *9*. Aerul era furnizat de o suflantă *10*. Termostatarea se realiza cu fluctuații de ± 1°C în jurul temperaturii fixate. Amestecul de reacție sub formă de vapori, răciți parțial în *8*, pentru a lăsa în reactor vaporii de ditolilmetan antrenați, trec în răcitorul condensator *11* și prin dispozitivul cu bulă cotată, aflat la partea inferioară, ies că amestec lichid în vasul receptor *12*. Debitul de condensat este măsurat intermitent cu acest dispozitiv prin cronometrarea unui volum de 9 cm³ la temperatura cunoscută furnizată de termocuplul situat în drumul picăturilor de lichid. Sistemul de alimentare cu propenoxid a permis menținerea debitului la valori constante cu fluctuații mai mici de $\pm 1\%$. La măsurarea debitului s-a ținut seamă de densitatea amestecului de reacție lichid, calculată conform compoziției și temperaturii amestecului, considerînd aditive volumele componentelor. Gazele introduse eventual odată cu reactantul (s-a verificat lipsa formării produselor de reacție gazose în condițiile reacției) ies prin vasul Dewar *13*. Probele momentane de amestec de reacție se colectau cu un dispozitiv cuplat la robinetul vasului *12*. Puritatea propenoxidului folosit a fost de 99,9%.

Pentru analiza amestecului de reacție s-a folosit cromatografia gaz-lichid, prin intermediul a două diagrame de etalonare construite cu date obținute prin analiza unor probe-standard conținînd aldehidă și pentru fiecare diagramă cîte una din celelalte două componente [22]. Prin analiza probelor de amestec de reacție s-au obținut direct fracțiile binare x_{12} și

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE

Nr.	τ_f, h	t, °C	$10^5\ Q_m$, $kg_A \cdot s^{-1}$	x_{12}	x_{23}	x_{13}	X_A	$10^4\ k_{a,1}$, $kg_A \cdot kg_k^{-1} \cdot s^{-1}$	$10^4\ \varepsilon_1$, $kg_A \cdot kg_k^{-1} \cdot s^{-1}$	$10^5\ k_{a,2}$, $kg_A \cdot kg_k^{-1} \cdot s^{-1}$	$10^5\ \varepsilon_2$, $kg_A \cdot kg_k^{-1} \cdot s^{-1}$	$10^4\ k_f$, $kg_A \cdot kg_k^{-1} \cdot s^{-1}$	$10^4\ \varepsilon_f$, $kg_A \cdot kg_k^{-1} \cdot s^{-1}$	$\frac{k_{a,1}}{k_{a,2}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$
1''	0,750	201	3,165	0,7815	0,9146	0,9746	0,2341	2,950	—0,007	2,754	—0,013	3,225	—0,006	10,710
1'	1,000	199	3,110	0,7619	0,9080	0,9693	0,2560	3,239	—0,022	3,282	—0,035	3,568	—0,024	9,870
1	0,875	200	3,137	0,7717	0,9112	0,9720	0,2451	3,094	—0,014	3,015	—0,023	3,395	—0,014	10,261
2'	1,750	229	3,039	0,5771	0,8894	0,9165	0,4517	7,424	0,096	9,232	0,237	8,347	0,112	8,042
2''	2,000	231	3,093	0,5960	0,8941	0,9257	0,4312	6,988	0,013	8,276	0,074	7,815	0,010	8,443
2	1,875	230	3,066	0,5866	0,8917	0,9212	0,4415	7,202	0,052	8,747	0,150	8,076	0,057	8,234
3''	2,500	251	3,092	0,4658	0,8817	0,8666	0,5654	11,821	0,119	15,860	0,069	13,407	0,122	7,453
3'	2,750	249	3,066	0,4601	0,8807	0,8629	0,5713	11,992	0,055	16,244	—0,167	13,616	0,036	7,382
3	2,625	250	3,079	0,4630	0,8812	0,8648	0,5683	11,903	0,086	16,048	—0,049	13,508	0,079	7,418
4'	3,500	259	3,607	0,4472	0,8727	0,8472	0,5862	14,864	—0,162	21,682	—0,112	17,032	—0,162	6,856
4''	3,750	261	3,644	0,4508	0,8740	0,8506	0,5823	11,797	—0,142	21,332	—0,180	16,930	—0,144	6,937
4	3,625	260	3,626	0,4490	0,8734	0,8490	0,5842	14,830	—0,149	21,497	—0,143	16,980	—0,149	6,899

τ_f — durata de lucru a catalizatorului; t — temperatura „de reacție"; $X_A = 1 - x_1 = (1 - x_{12})/(1 - x_{12}\ (1 - x_{23}))$ — conversia fracționară totală; k_j — constanta de viteză; $\varepsilon_j = k_{a,j,e} - k_{a,j,c}$ — abateri ale valorilor $k_{a,j,e}$ calculate prin intermediul parametrilor Arrhenius (tabelul 2) față de valorile experimentale $k_{a,j,e}$.

x_{23}, din care, după corectare prin intermediul diagramelor de etalonare, rezultă și fracția x_{13}, necesară în calculul constantei $k_{a,2}$.

Datele experimentale și constantele de viteză

Determinările au fost efectuate cu aceeași suspensie de catalizator, însă așa ca dezactivarea acestuia să nu devină sensibilă (în primele 4 ore de funcționare). Domeniul temperaturii a fost ales între 200 și 260°C, în care nu s-a constatat formarea produselor de condensare aldolică și crotonică ai compușilor carbonilici formați. Debitele de reactant s-au ales așa încît, printr-o dispersare avansată a vaporilor, să rezulte o amestecare intensă a suspensiei. Cum la debite mult diferite efectul fenomenelor de transfer asupra vitezei procesului s-ar manifesta mai pregnant, s-a căutat ca toate experiențele să fie conduse într-un domeniu strîns de valori. În felul acesta este de așteptat ca hidrodinamica stratului de bule să intervină egal în toate determinările. Condițiile de lucru și determinările efectuate sînt redate în tabelul 1.

Dintr-un număr mai mare de experiențe s-au reținut 4, fiecare cu cîte două determinări în care s-au cuplat temperaturile minime cu conversiile X_A maxime și invers, astfel încît să se obțină, pe lîngă valorile medii, valorile extreme ale constantelor aparente ale vitezelor de reacție, folosind relațiile (13), (14) și (16). Raportul $k_{a,1}/k_{a,2}$ este și raportul selectivităților celor două reacții chimice din (11). Urmărind valorile acestui raport se constată că apare o scădere evidentă cu temperatura. Deoarece, însă, valorile lui sînt relativ mari, deci importanța reacției a doua mult redusă, este de așteptat ca variația constantei aparente totale a vitezei de consum a propenoxidului să prezinte o variație liniară într-o diagramă Arrhenius, dacă cele două constante componente prezintă o astfel de variație.

Pentru a se determina cantitativ în ce măsură ipotezele de lucru formulate la descrierea modelului sînt valabile pentru procesul de izomerizare studiat, s-au calculat cu parametri Arrhenius (tabelul 2) valori pentru constantele de viteză, iar cu acestea abaterile ε_j între valorile experimentale și cele calculate, care s-au trecut de asemenea în tabelul 1. Se constată că aceste abateri sînt mai mici cu circa două ordine de mărime față de valorile constantelor de viteză corespunzătoare, chiar pentru determinările efectuate în jurul temperaturii de 260°C, pentru care s-a folosit un debit de reactant puțin mai mare decît în celelalte experiențe.

Parametrii Arrhenius

Folosind cele trei seturi de cîte 4 valori pentru constantele aparente de viteză din tabelul 1, s-au calculat, pentru fiecare set în parte, prin metoda celor mai mici pătrate, parametrii Arrhenius din tabelul 2.

Se constată că $|E_{a,1}| < |E_{a,2}|$ și că $E_{a,t}$ are valori apropiate de valorile $E_{a,1}$. Cu abaterile ε_j date în tabelul 1 s-au calculat și deviațiile-standard DS_j care indică din nou o concordanță bună a valorilor calculate cu cele experimentale. Această concordanță rezultă și mai clar din cele trei diagrame Arrhenius

Tabelul 2

PARAMETRII ARRHENIUS ŞI DEVIAŢII-STANDARD

Mărime	Valori minime (n')	Valori maxime (n'')	Valori medii (n)
$E_{a,1}$ J·mol^{-1}	53 187,200	56 852,262	54 981,356
$k_{0,1}$, s^{-1}	249,705	541 696	364,788
$DS_1 \cdot 10^4$, s^{-1}	0,0603	0,0702	0,0572
$E_{a,2}$, J·mol^{-1}	65 543,836	71 969,637	68 635,056
$k_{0,2}$, s^{-1}	591,253	2 346,439	1 146,760
$DS_2 \cdot 10^5$, s^{-1}	0,0856	0,0698	0,0649
$E_{a,t}$ J·mol^{-1}	54 251,511	58 421,987	56 427,671
$k_{0,t}$, s^{-1}	386,297	881,586	578,080
$DS_t \cdot 10^4$, s^{-1}	0,0650	0,0727	0,0561

$E_{a,j}$ — energii aparente de activare calculate cu $R = 8{,}3144$ J·mol^{-1} K^{-1}; $k_{0,j}$ — factori preexponenţiali; DS_j — deviaţii-standard ale abaterilor ε_j din tabelul 1.

redate în figurile 3, 4 şi 5, în care s-au reprezentat pe rînd cele trei serii de date şi dreptele calculate cu valorile din tabelul 2.

Se constată că valorile calculate cu datele experimentale (punctele figurate reprezintă valorile medii) se dispun mai mult decît satisfăcător pe dreptele trasate continuu folosind valorile medii ale parametrilor Arrhenius din tabelul 2. Dreptele trasate prin linii întrerupte cu ajutorul valorilor-limită ale parametrilor Arrhenius din tabelul 2 indică abaterile maxime posibile la deviaţii ale temperaturii de reacţie de ± 1°C, la fluctuaţii ale debitului de $\pm 1\%$ şi la erori analitice, se asemenea, de $\pm 1\%$.

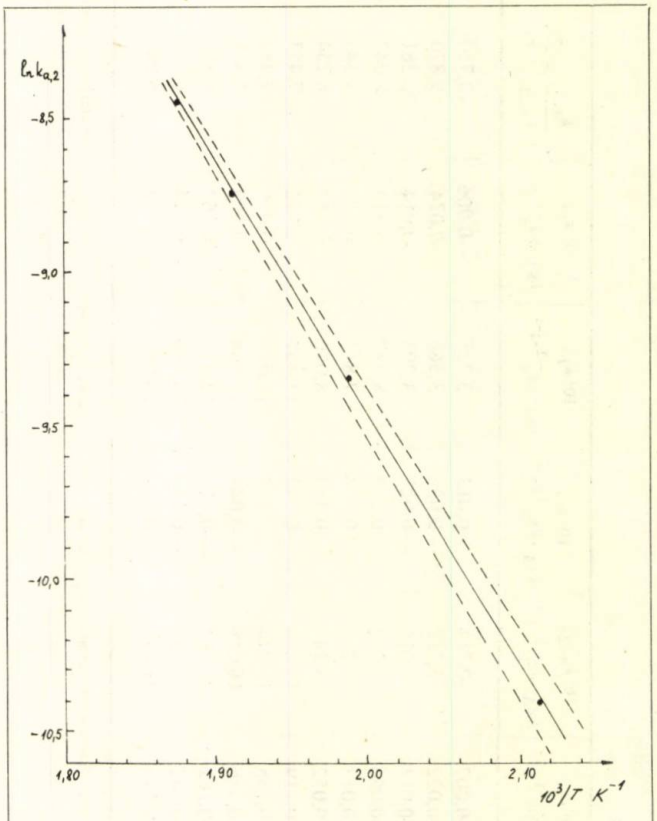


Fig. 3. Diagramă Arrhenius pentru reacţia de izomerizare a propenoxidului la aldehidă propionică.

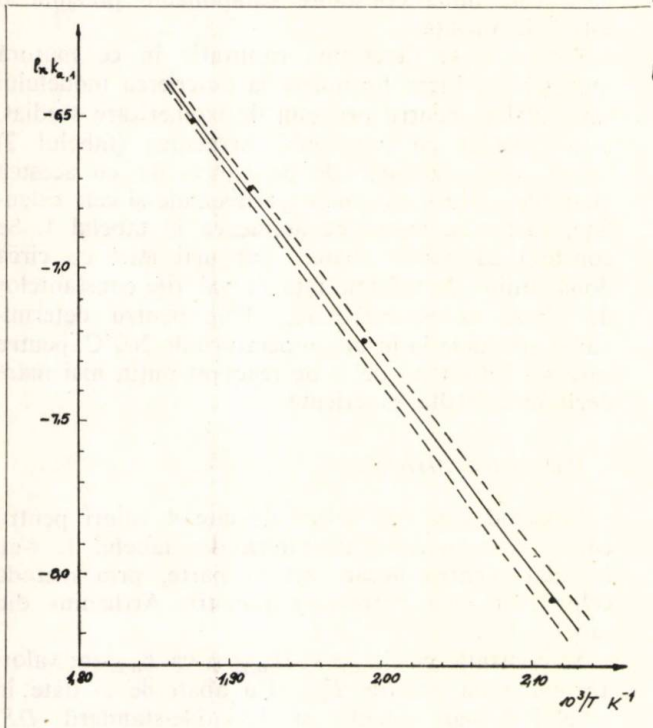


Fig. 4. Diagramă Arrhenius pentru reacţia de izomerizare a propenoxidului la acetonă.

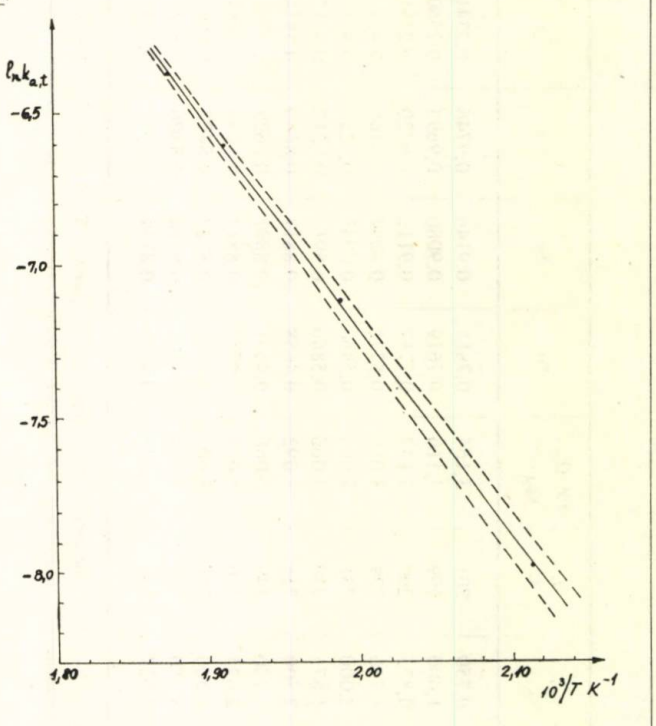


Fig. 5. Diagramă Arrhenius pentru reacţia globală de consum al propenoxidului la izomerizarea pe catalizator de $AlPO_4$.

Concluzii

Modelul formulat pentru izomerizarea propenoxidului în reactor continuu cu suspensie de catalizator este confirmat convenabil de datele experimentale cel puţin în cazul unor variaţii moderate ale debitului specific de reactant. S-au putut calcula astfel energii de activare şi factori preexponenţiali în relaţii de tip Arrhenius care, deşi înglobează efectele secundare ale transferului de substanţă, permit calculul conversiei la orice temperatură şi, deci, dimensionarea reactorului ca reactor R.C., cel mai simplu şi cel mai uşor operabil tip de reactor. În plus, cel puţin pentru reacţia analizată, reactorul R.C. se recomandă ca deosebit de avantajos (prin simplitatea modelului) în abordarea studiului cineticii procesului studiat.

Bibliografie

1. RAMACHANDRAN, P. A. şi SHARMA, M. M. Chem. Eng. Sci. **24**, 1969, p. 1681
2. UCHIDA, S., KAIDE, K. şi SHINDO, M., Chem. Eng. Sci. 30 1975, p. 644.
3. SADA, E., KUMAZAWA, H. şi BUTT, M. A. Chem. Eng. Sci., **32**, 1977, p. 1165.
4. UCHIDA, S., şi WEN, Y. Chem. Eng. Sci, **32**, 1977, p. 1277.
5. LEE, Y. Y. şi TSAO, G., Chem. Eng. Sci, **27**, 1972, p. 1601.
6. ALPER, E., WICHTENDAHL, B. şi DECKWER, W. D., Chem. Eng. Sci, **35**, 1980, p. 217.
7. CALDERBANK, P., EVANS, F., FARLEY, R., JEPSON, G. şi POLL, A. Catalysis in Practice, Symp. Proceed. (Inst. Chem. Eng.) 1963, p. **66**
8. NENIŢESCU, C. D., HUCH, C., DANCIU, E., ALEXANDRESCU, E., GOLDENBERG, M. şi BOIANGIU, T., Rev. Chimie **14**, 1963, p. 623.
9. SHAH, Y. T., Gas-liquid-solid Reactor Design, McGrow Hill, New York 1979.
10. SATTERFIELD, CH. N. şi HUFF, G. A., jr., Chem. Eng. Sci, 35, 1980, p. 195.
11. THIZY, A., DEGEORGES, M. E. şi CHARLES, E. Brevet Franţa 1271563, 1960, Ad. brev. franc. 79905, 1963.
12. DANCIU, E. şi DRĂGUŢAN, V., Brevet R.S.R. 60038, 1975.
13. SHERWOOD, T. K., şi FARKAS, E. J., Chem. Eng. Sci, **21**, 1966, p. 573.
14. ZAIDI, A, LOUSI Y., RALEK M. şi DECKWER, W-D, German Chem. Eng. **2**, 1979, p. 94.
15. CHANDRASEKARAN, K. şi SHARMA, M., Chem. Eng. Sci, 32, 1977, p. 669.
16. JOOSTEN, G. E. H., SCHILDER, J. G. M. şi JANSEN, J. J. Chem. Eng. Sci, 32, 1977, p. 563.
17. GANGULI, K. L. şi VAN der BERG, H. J., Chem. Eng. J, **16**, 1978, p. 193.
18. LEFERS, J. B, KOETSIER, W. T. şi van SWOAJ, W. P. W, Chem. Eng. J. **16**, 1976, p. 111.
19. KARS, R. L., BEST, R. J. şi DRINKENBURG, A. A. H., Chem. Eng. J. **17**, 1979, p. 201.
20. CALDERBANK, P., Trans. Instn. Chem. Engrs., 37, 1959, p. 173.
21. DORLING, T., GALL, D. şi HALL, C., J. Appl. Chem. **8**, 1958, p. 533.
22. DANCIU, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **21**, 1970, p. 149.

Intrat în redacţie: 29.I.1981

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mn. Manganese. C 7. Compounds of Manganese with Boron and Carbon. C8. Compounds of Manganese with Silicon. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Mn, Mangan. C 7. Compuşi ai manganului cu bor şi carbon. C 8. Compuşi ai manganului cu siliciu.** Springer Verlag, Berlin, 1981—1982.

Manganul ocupă, pînă în prezent, 12 volume în tratatul Gmelin. Ultimele două volume descriu compuşii care, în afară de mangan, conţin bor, carbon sau siliciu, incluzînd boruri, boraţi, carburi, carbonaţi, cianuri, siliciuri, silicaţi, siliconitruri şi alţi compuşi.

Volumul C 7 începe cu o prezentare detaliată a diagramei de faze a sistemului mangan-bor, analizîndu-se critic unele date contradictorii existente în literatură. Se cunosc mai multe boruri de mangan, cu diverse rapoarte de combinare între cele două elemente. Sînt prezentate date despre prepararea, proprietăţile şi structura cristalină a borurilor.

Se cunosc numeroşi boraţi de mangan, dintre care unii ca minerale naturale: $Mn_3(BO_3)_2$ jimboit şi $Mn_2B_2O_5 \cdot H_2O$ sussexit. A fost studiată structura cristalină a mai multor boraţi, care conţin, de obicei, anioni polinucleari. În volum mai sînt prezentate date despre heteropolianionii cu bor-mangan-wolfram, tetrafluoroboraţii de mangan şi boracite (minerale cu mangan, bor, oxigen, halogeni sau sulf).

Un capitol al volumului descrie compuşii care conţin carbon. Diagrama de faze a sistemului mangan-carbon, importantă pentru metalurgie, este prezentată detaliat. Sînt de asemenea discutate alte aliaje şi faze care conţin mangan şi carbon, precum şi numeroase carburi individuale de mangan, ca şi aliaje ternare cu mangan, carbon şi alte elemente. În acelaşi capitol, sînt, prezentate numeroase date despre carbonatul de mangan, studiat în literatură deosebit de amănunţit, şi despre cianurile, tiocianaţii şi selenocianaţii simpli şi complecşi ai manganului.

Volumul C 8 are, în mare măsură, o structură asemănătoare volumului anterior, cu deosebirea că aici partenerul principal al manganului este siliciul. Prima parte este consacrată compuşilor binari de tipul siliciurilor şi al unor sisteme ternare, care, în afară de mangan şi siliciu, conţin un al treilea metal. Sistemul mangan-siliciu a fost bine studiat şi diagrama de faze a acestui sistem este comentată pe larg. Se discută aliajele Mn-Si, cu toate proprietăţile lor descrise în literatura foarte bogată, existentă pe această temă. Datele sînt concentrate în grafice şi tabele cuprinzătoare. Sînt astfel discutate combinaţiile binare Mn_3Si, Mn_5Si_2, Mn_5Si_3 MnSi etc., prezentîndu-se metodele de obţinere, proprietăţile magnetice, electrice, mecanice şi chimice ale acestora, structura lor şi alte informaţii. Sînt numeroase combinaţiile ternare Mn-Si-M unde al treilea element, M, este aluminiu, zinc, metale rare, titan, zirconiu, toriu, tantal, crom, molibden wolfram, uraniu. Partea a doua a volumului este consacrată silicaţilor de mangan, extrem de numeroşi, care conţin fie numai mangan, fie un al doilea component cationic. Capitolul respectiv tratează atît silicaţii naturali (minerale silicatice cu mangan), cît şi silicaţii sintetici. Tot aici sînt descrişi şi derivaţii cu mangan ai unor heteropoliacizi cu wolfram şi molibden care conţin siliciu. Sînt prea numeroşi aceşti compuşi pentru a putea fi enumeraţi. În partea finală a volumului sînt descrişi compuşii formaţi în sistemul Mn-Si-N, fluorosilicaţii de mangan, compuşii cu mangan, siliciu şi sulf, seleniu sau telur, compuşii cu mangan-siliciu-bor, mangan-siliciu-carbon, în diverse combinaţii care mai pot conţine, în plus, oxigen. Clasificarea şi includerea diverselor combinaţii în aceste două volume, recenzate aici, se face după o schemă proprie a tratatului Gmelin, inclusă în fiecare volum, după aşa-numitul principiu „al ultimei poziţii". Manganul fiind pe locul 56 în seria de clasificare proprie, în volumele consacrate acestui element vor fi prezentate combinaţiile, cu toate elementele care preced manganul.

Volumele recenzate completează imaginea despre chimia şi mineralogia manganului, începută în volumele anterioare ale tratatului, oferind o sursă completă de date şi informaţii despre compuşii din clasele citate. Pentru cercetătorul interesat în chimia manganului, sau în aplicaţii legate de utilizarea unor compuşi ai manganului din clasele amintite, volumele din tratatul Gmelin trebuie să fie prima sursă de documentare. Cititorul va găsi aici, în cele mai multe cazuri, toate datele necesare (în tabele şi grafice sau comentate pe larg în text), iar în cazul în care textul este prea succint, trimiterile la literatura originală, prin liste bibliografice complete, la fiecare capitol, oferă calea spre informaţia căutată.

Cele două volume recenzate reprezintă o utilă completare a seriei despre mangan, care va cuprinde încă numeroase alte volume înainte de a deveni completă.

I. HAIDUC

MIHAI CONTINEANU

Studiul radiolizei unor seleniți policristalini folosind spectroscopia de reflexie difuză

C.Z. 546,23 : 543.42

Se prezintă spectrele de reflexie difuză înregistrate la radioliza unor seleniți policristalini. Rezultatele obținute sînt interpretate pe baza informațiilor furnizate de spectroscopia de RES aplicată la studiul speciilor intermediare formate la radioliza acelorași seleniți.

Diffuse reflection spectra obtained at the radiolysis of some polycrystalline selenites are presented. The results obtained are interpreted based on the information obtained by RES spectroscopy applied to the study of intermediate species formed at the radiolysis of the same selenites.

В работе представлены спектры рассеянного отражения, зарегистрированные при радиолизе поликристаллических селенитов. Полученные результаты интерпретируются на основе данных ЭСР спектроскопии, приложенной к изучению промежуточных продуктов, образующихся при радиолизе тех же селенитов.

Radioliza seleniților policristalini a făcut obiectul unui număr restrîns de studii. La prima lucrare a lui Atkins [1], care a semnalat formarea radicalilor SeO_2^- și SeO_3^- la iradierea oxicompușilor cu seleniu, s-au mai adăugat alte cîteva studii efectuate pe seleniți acizi [2], triseleniți [3] și seleniați [4].

Într-o lucrare publicată anterior [5] a fost efectuat, folosind tehnica de RPE, un studiu cinetic asupra speciilor paramagnetice formate la radioliza unor seleniți policristalini și s-a propus un mecanism adecvat de radioliză.

În această lucrare se prezintă rezultatele furnizate de spectroscopia de reflexie aplicată la radioliza următorilor seleniți policristalini; $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$, $NaHSeO_3$, H_2SeO_3. Totodată, au fost corelate informațiile obținute prin metoda menționată cu natura speciilor intermediare formate prin iradiere.

Partea experimentală

Substanțe folosite: $NaHSeO_3$ p.a.

$Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$—Riedel de Häen p.a.

H_2SeO_3 — Riedel de Häen p.a.

Iradierea probelor s-a efectuat cu radiații γ de la o sursă cu activitatea de $5{,}61 \cdot 10^{12}$ Bq și cu o doză-debit de 10^4 Gy/h.

Spectrele de reflexie s-au înregistrat folosind un spectrofotometru Pye-Unicam SP 1800 prevăzut cu dispozitiv de reflexie. Ca referință la înregistrare a probelor iradiate s-a folosit aceeași substanță, dar neiradiată.

Chim. MIHAI CONTINEANU, Institutul politehnic—București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Rezultate și discuții

Spectrul de reflexie al $NaHSeO_3$, neiradiat, este prezentat în figura 1 (curba *a*), în care se vede că această substanță nu prezintă un maxim caracteristic în domeniul 250—750 nm. Acest fapt ușurează interpretarea rezultatelor, întrucît apariția unor maxime la probele iradiate se datorește speciilor formate radiolitic.

Intermediarii apăruți la iradierea γ au fost caracterizați cinetic prin RPE, întrucît ei sînt radicali stabili la temperatura camerei.

Curba *b* din figura 1 reprezintă spectrul unei probe din același selenit, iradiată γ, timp de 20 h. Se observă apariția unui maxim caracteristic în jur de 340 nm, însoțit de formarea unui umăr cuprins între 250 și 330 nm. În afară de aceasta, se mai observă o deplasare pe verticală a întregului spectru.

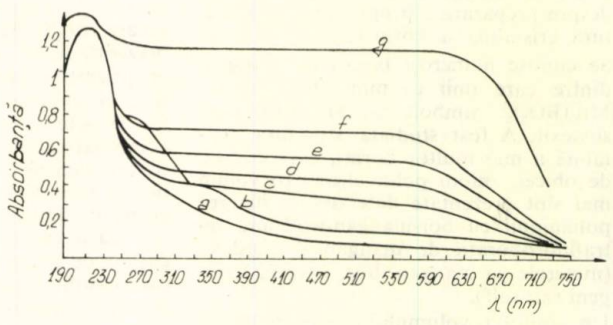


Fig. 1. Spectrele de reflexie ale probelor de $NaHSeO_3$: *a* — neiradiată; *b* — iradiată γ timp de 60 h.; *c* — neiradiată cu $4 \cdot 10^{-3}$ g Se; *d* — neiradiată cu $8 \cdot 10^{-3}$ g Se; *e* — neiradiată cu $16 \cdot 10^{-3}$ g Se; *f* — neiradiată cu $24 \cdot 10^{-3}$ g Se; *g* — spectrul de reflexie al Se în stare pură.

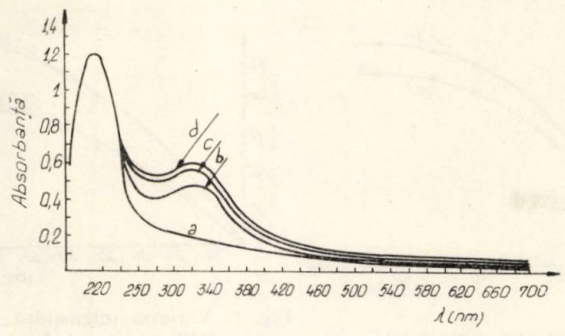


Fig. 2. Spectrele de reflexie ale probelor de $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$:
a — neiradiată; *b* — iradiată γ 20 h; *c* — iradiată γ 37 h; *d* — iradiată γ 53 h

Această comportare este atribuită apariției, la iradierea selenitului, a Se roșu elementar. Într-adevăr, pe măsură ce crește doza de iradiere, probele se colorează mai puternic în roșu, iar în spectrul de reflexie se observă o creștere a deplasării pe verticală a întregului spectru, ceea ce dovedește că acumularea Se elementar crește cu doza de iradiere. Procesul radiolitic constă din pierderea succesivă a oxigenului cu formarea intermediară a radicalului SeO_2^-:

$$SeO_3^{2-} \xrightarrow{\sim} SeO_2^- + O$$

$$SeO_2^- \xrightarrow{\sim} Se + O_2^- (O_2 + e)$$

În vederea confirmării acestei afirmații a fost efectuat următorul experiment. La o probă de $NaHSeO_3$, au fost adăugate cantități determinate de Se elementar, preparat în prealabil prin reducerea unui selenit, și apoi au fost înregistrate spectrele de reflexie. Rezultatele sînt prezentate tot în figura 1 graficele *c*—*f*), unde sînt indicate și cantitățile de Se adăugate.

Pentru comparație se redă în curba *g* spectrul de reflexie al Se roșu în stare pură, în care se poate vedea că acesta se prezintă sub forma unei benzi foarte largi, care se întinde de la 240 pînă la 570 nm.

Spectrul de reflexie al $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ neiradiat este prezentat în curba *a* din figura 2. Ca și în cazul $NaHSeO_3$, nu apare nici un maxim de absorbție în domeniul 240—680 nm. În schimb, la proba iradiată γ s-a pus în evidență un maxim caracteristic, localizat la 320 nm, atribuit, de asemenea, speciei radicalice intermediare.

Cu creșterea dozei de iradiere, maximul de la 320 nm crește în intensitate, fiind însoțit totodată de deplasarea pe verticală a întregului spectru (curbele *b* — *d*, fig. 2).

În figura 3 sînt date următoarele spectre de reflexie: al unei probe de H_2SeO_3 neiradiată (curba *a*) și ale cîtorva probe iradiate (curbele *b*—*e*).

Se observă aceeași comportare, și anume lipsa unui maxim la proba neiradiată și apariția unui maxim caracteristic situat la 310 nm, la cele iradiate (curbele *b*—*e*). De asemenea, absorbanța crește în intensitate cu doza de iradiere.

După cum am menționat, maximele înregistrate sînt atribuite speciilor radicalice formate la radioliza seleniților luați în studiu. Parametrii spectrali ai acestor specii, precum și comportarea lor cinetică, folosind tehnica de RPE, au fost discutate într-o lucrare anterioară, unde s-a dat și o schemă posibilă de radioliză [5]. Radicalii înregistrați la temperatura camerei au fost: SeO_2^-, în cazul radiolizei $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ și $NaHSeO_3$, și $HSeO_2$, la radioliza H_2SeO_3.

Dovezile experimentale pe care le aducem în sprijinul afirmației că maximele înregistrate în spectrele de reflexie se datoresc acestor specii sînt următoarele:

1. Absorbanța corespunzătoare maximului caracteristic fiecărui selenit urmează aceeași variație cu doza de iradiere ca și intensitatea semnalului RPE. În figurile 4 și 5 se prezintă spre exemplificare această variație pentru cazul H_2SeO_3.

Din graficul 4 se constată că absorbanța atinge un palier după un timp de iradiere de 50 h. Această

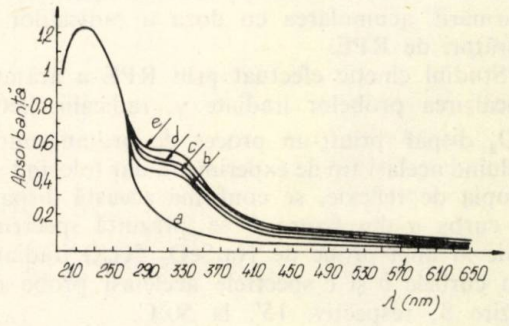


Fig. 3. Spectrele de reflexie ale probelor de H_2SeO_3:
a — neiradiată; *b* — iradiată γ 9 h; *c* — iradiată γ 17 h; *d* — iradiată γ 64 h.

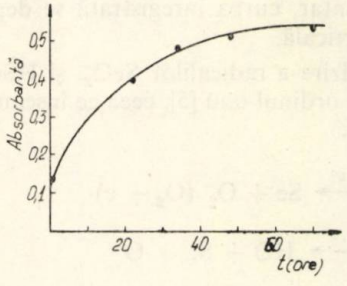
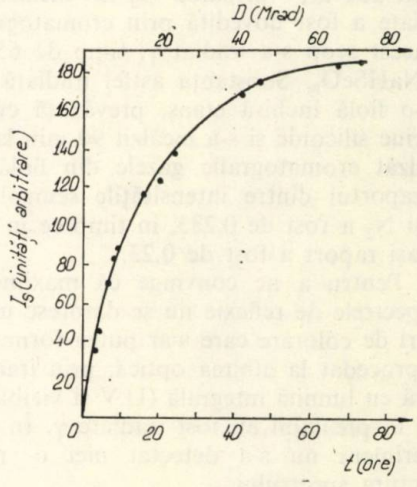


Fig. 4. Variația absorbanței cu timpul de iradiere pentru o probă de H_2SeO_3.

Fig. 5. Variația intensității semnalului RPE cu timpul de iradiere



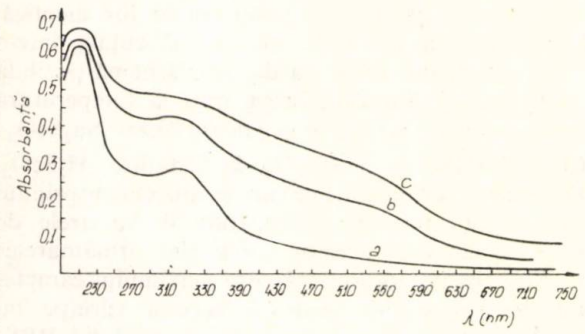


Fig. 6. Spectrele de reflexie ale unei probe de $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$:
a — iradiată γ ; *b* — încălzită 8 min la 50°C; *c* — încălzită 15 min la 50°C.

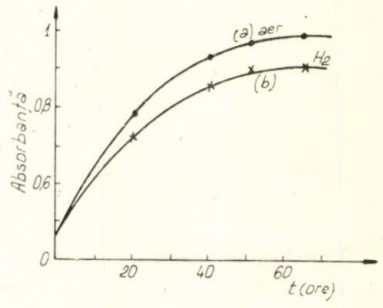


Fig. 7. Variația absorbanței cu timpul de iradiere pentru două probe de $NaHSeO_3$ iradiate în:
a — aer; *b* — H_2

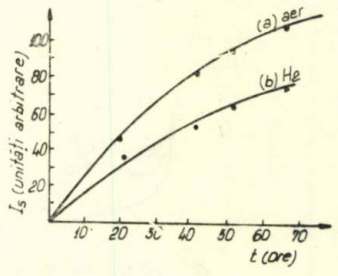


Fig. 8. Variația intensității semnalului RPE cu timpul de iradiere pentru două probe de $NaHSeO_3$ iradiate în:
a — aer; *b* — H_2

comportare este similară cu cea din figura 5, unde s-a urmărit acumularea cu doza a radicalilor prin măsurători de RPE.

2. Studiul cinetic efectuat prin RPE a arătat că, la încălzirea probelor iradiate γ, radicalii SeO_2^- și $H\dot{S}eO_2$ dispar printr-un proces de ordinul unu.

Reluînd același tip de experiment, dar folosind spectroscopia de reflexie, se confirmă această dispariție.

În curba *a* din figura 6 se prezintă spectrul de reflexie al unei probe de $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$ iradiată γ, iar în curbele *b* și *c* spectrele aceleiași probe după încălzire 8; respectiv, 15', la 50°C.

Astfel, se constată, că prin încălzire maximul caracteristic speciei radicalice se micșorează în intensitate, pe măsură ce crește timpul de încălzire, ceea ce dovedește dispariția ei, dar totodată, datorită formării Se roșu elementar, curba înregistrată se deplasează în sus pe verticală.

Dispariția la încălzire a radicalilor SeO_2^- și $H\dot{S}eO_2$ verifică o cinetică de ordinul unu [5], ceea ce înseamnă un proces de tipul:

$$SeO_2^- \xrightarrow{t^\circ} Se + O_2^- (O_2 + e)$$

$$H\dot{S}eO_2 \xrightarrow{t^\circ} HO + Se + O$$

Într-adevăr, formarea O_2 la încălzirea probelor iradiate a fost dovedită prin cromatografie gazoasă. În acest scop s-a iradiat γ, timp de 65 h, un gram de $NaHSeO_3$. Substanța astfel iradiată s-a introdus într-o fiolă închisă etanș, prevăzută cu un dop de cauciuc siliconic și s-a încălzit 90 min la 100°C. S-au analizat cromatografic gazele din fiolă și s-a găsit că raportul dintre intensitățile semnalelor datorate O_2 și N_2 a fost de 0,283, în timp ce în cazul aerului același raport a fost de 0,23.

3. Pentru a ne convinge că maximele observate în spectrele de reflexie nu se datoresc unor eventuali centri de colorare care s-ar putea forma la radioliză, s-a procedat la albirea optică, prin iradiere timp de o oră cu lumină integrală (U.V și vizibil), a probelor care în prealabil au fost iradiate γ. În urma acestui experiment nu s-a detectat nici o modificare în structura spectrului.

4. S-au înregistrat spectrele de reflexie și cele de RPE în cazul a două probe de NaHSeO , în funcție de doză, în următoarele condiții: una în prezența aerului și cealaltă în atmosferă de hidrogen.

În figura 7 este prezentată grafic variația absorbanței corespunzătoare maximului în funcție de timpul de iradiere pentru ambele probe, iar în figura 8 este dată, pentru comparație, variația intensității semnalului RPE pentru aceleași probe.

Din graficele respective se pot face următoarele observații:

a. Se constată o similitudine în forma curbelor ce exprimă variația concentrației de radicali înregistrată în spectrele de reflexie cu cele de RPE. Aceasta dovedește că în ambele cazuri spectrele înregistrate provin de la aceleași specii radiolitice.

b. În proba iradiată în atmosferă de hidrogen, concentrația de radicali este sistematic mai mică decît în proba iradiată în aer. Această comportare se explică prin efectul reducător al H_2 asupra radicalilor formați radiolitic, datorită următorului proces:

$$SeO_2^- + 2H_2 \longrightarrow Se + 2H_2O + e$$

Concluzii

În lucrare se demonstrează posibilitatea folosirii, în anumite cazuri a spectroscopiei de reflexie difuză pentru studiul produselor de radioliză ale substanțelor solide.

Informațiile obținute prin această metodă se pot corela foarte bine cu cele obținute prin alte tehnici, cum ar fi de RES sau termoluminiscență.

În acest studiu se exemplifică acest lucru pentru cazul a trei seleniți care prin iradiere γ formează radicali stabili la temperatura camerei, studiați din punct de vedere cinetic prin spectroscopia de RPE.

Aceleași specii au fost caracterizate folosind spectroscopia de reflexie constatîndu-se o concordanță deplină a rezultatelor.

Bibliografie

1. ATKINS, P. W., SYMONS, M.C.R. și WARDALE, H. J. Chem. Soc. 1964, p. 5215.
2. COOK, R. J., ROWLANDS, J. R., și WHIFFEN, D. H. Mol. Phys. **8**, nr. 2, 1964, p. 197.
3. BLINC, R. POBERAJ, S., SCHARA, M., și STEPINSNIK, J. Phys. Chem. **27**, nr. 9, 1966, p. 1391.
4. AIKI, K. J. Phys. Soc. Japan, **29**, nr. 2, 1970, p. 379.
5. CONTINEANU, M. și CONSTANTINESCU, O. Rev. Chimie, **28**, nr. 9, 1977, p. 845.

Intrat în redacție: 1.IV.1982

NICU DULĂMIȚĂ

Studiul proprietăților fizico-chimice ale aluminelor promotate cu dioxizi metalici

IX. Influența condițiilor de preparare asupra morfologiei catalizatorilor Al_2O_3—CeO_2

C.Z. 660.97.3 : 661.862.23

Prin coprecipitare omogenă, în mediu bazic, s-au preparat două serii de hidroxizi de aluminiu și ceriu cu aceeași compoziție chimică, avînd ca parametri variabili temperatura și perioada de maturare. Prin analiză termică, determinări de textură, difracție cu raze X și spectrometrie în infraroșu s-a urmărit influența condițiilor de preparare asupra caracteristicilor morfologice ale aluminei în funcție de compoziția catalizatorilor Al_2O_3—CeO_2.

By homogeneous coprecipitation in basic medium, two series of aluminium and cerium hydroxides with the same chemical composition were prepared having as variable parameters the temperature and the ageing time. The influence of the preparing conditions on the alumina morphologic characteristics, function of the Al_2O_3—CeO_2 catalysts composition by thermal analysis, texture determinations, X ray diffraction and infrared spectrometry.

Гомогенным соосаждением в щелочной среде было приготовлено две серии гидроокисей алюминия и церия одного и того же химического состава, взяв в качестве переменных параметров температуру и продолжительность созревания. Термическим анализом, определением текстуры, дифференцией рентгеновских лучей и ИК спектрометрией изучалось влияние условий приготовления на морфологические характеристики глинозема в зависимости от состава катализиторов Al_2O_3—CeO_2

Sistemele oxidice de tipul Al_2O_3—CeO_2 prezintă activitate și selectivitate catalitică în procesul oxidehidrogenării cu aer a etilbenzenului la stiren [1—3]. Proprietățile catalitice ale aluminei promotate cu dioxid de ceriu sînt dependente de următorii factori: compoziția chimică, metoda și condițiile de preparare a hidroxizilor precursori, modul de uscare, durata și temperatura tratamentului termic etc. [4—8].

În mediu bazic s-au preparat hidroxizii precursori prin coprecipitare omogenă, avînd ca parametri variabili temperatura și durata de maturare.

Prin analiză termică, determinări de textură, difracție cu raze X și spectrometrie în infraroșu s-a constatat influența modului de preparare, a gradului de cristalizare și a ionului ceric asupra caracteristicilor morfologice ale aluminei dependent de compoziția sistemelor oxidice Al_2O_3—CeO_2.

Partea experimentală

1. *Prepararea hidroxizilor precursori și a sistemelor Al_2O_3—CeO_2*

S-au preparat două serii de hidroxizi (notate cu *B* și *C*) cu aceeași compoziție chimică, dar în condiții diferite de coprecipitare omogenă în mediu bazic. Cantitățile corespunzătoare de azotat de aluminiu și azotat dublu de ceriu și amoniu, exprimate sub formă de oxizi (tabelul 1), s-au dizolvat într-un litru de apă. Într-un reactor Symax s-au introdus 5 l apă și carbonat de amoniu în exces, încît *p*H-ul final al coprecipitării să fie în jur de 8. În seria *B*, soluția cationilor s-a adăugat în picături, timp de 30 min., în soluția de carbonat de amoniu. Amestecul s-a agitat cu viteză constantă timp de 120 min. Compoziția chimică și condițiile coprecipitării s-au indicat în tabelul 1. După maturare la rece, în contact cu soluția-mumă, precipitatele separate s-au spălat cu apă cu 5% etanol, s-au uscat în aer și apoi s-au fasonat

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ȘI CONDIȚIILE DE PREPARARE A HIDROXIZILOR PRECURSORI

Nr. probei	Compoziția, în % masă		*p*H		Temperatura soluției, °C	Timp de maturare, h
	Al_2O_3	CeO_2	inițial	final		
B-1	100	—	9,5	8,0	20	240
B-2	98	2	9,5	8,0	22	240
B-4	94	6	9,5	8,1	22	240
B-6	90	10	9,5	8,2	22	240
B-7	80	20	9,5	8,0	22	240
B-8	70	30	9,5	8,0	22	240
B-10	50	50	9,5	8,0	20	240
C-1	100	—	9,5	8,3	61	2
C-4	94	6	9,5	8,5	70	2
C-6	90	10	9,5	8,0	62	2
C-7	80	20	9,5	8,0	59	2
C-8	70	30	9,5	8,5	65	2

Dr. chim. NICU DULĂMIȚĂ, Universitatea „Babeș Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 2

VARIAȚIA MASEI PROBELOR CU TEMPERATURA DE TRATARE TERMICĂ

Nr. probei	Temperatura, °C													
	100	140	200	240	270	300	400	460	500	600	700	800	900	1000
	Pierderea de apă, % masă													
B-1	1,6	4,0	7,8	9,2	11,6	18,2	18,6	23,0	24,6	26,0	26,6	27,0	27,2	27,6
B-6	2,5	5,0	9,0	11,0	13,0	18,0	19,5	23,0	24,0	25,0	25,9	26,0	26,2	26,5
B-7	1,0	4,0	8,0	10,0	11,0	12,5	17,5	21,0	22,5	23,5	24,2	24,4	25,0	25,2
B-8	4,0	6,0	8,4	9,6	10,8	11,6	15,4	16,6	17,0	17,4	17,6	17,8	18,0	18,1
B-10	1,0	2,8	9,0	12,4	14,2	15,8	18,8	20,2	20,8	21,6	22,4	22,8	22,9	23,2
C-1	2,0	5,0	6,4	10,0	12,0	13,6	19,0	22,4	23,8	24,8	25,6	26,0	26,4	26,6
C-6	1,5	6,5	12,0	14,0	15,5	17,0	23,0	25,2	26,0	27,0	27,5	28,0	28,2	28,4
C-7	1,4	4,4	10,0	12,0	13,6	15,0	20,0	23,0	24,0	25,0	25,4	25,8	26,2	26,6
C-8	1,2	4,6	9,2	11,2	12,6	14,0	18,8	21,6	22,4	23,6	24,0	24,4	24,6	24,8

Tabelul 3

CARACTERISTICILE TEXTURALE ALE PROBELOR CALCINATE LA 550°C

Nr. probei		*B-1*	*B-4*	*B-6*	*B-7*	*B-8*	*C-1*	*C-4*	*C-6*	*C-7*	*C-8*
Volumul porilor, cm^3/g		0,531	0,672	0,493	0,710	0,882	0,676	0,598	0,553	0,612	0,525
Raza medie a porilor, Å		57,94	66,70	59,04	81,14	112,2	89,18	62,29	61,86	83,27	75.21
Suprafața specifică, m^2/g		183,2	201,5	167,0	175,1	157,2	151,6	192,0	178,8	147,0	139,6
	Domeniul, Å										
Distribuția mărimii porilor, %	5—25	15,35	14,11	12,30	9,88	10,17	8,23	5,65	3,43	4,47	2,18
	25—50	18,22	12,31	14,13	10,12	8,82	43,38	40,23	35,57	31,19	27,77
	50—100	37,72	13,48	15,09	15,15	12,74	21,46	28,11	32,07	39,09	45,11
	100—300	11,01	42,33	38,42	28,02	25,32	11,37	9,11	6,69	3,34	9,45
	300—10^3	15,33	15,77	17,22	18,11	17,44	9,14	15,89	22,34	21,91	19,32
	10^3—10^4	2,52	2,00	0,80	18,50	26,01	5,25	0,00	0,00	0,00	0,00
	10^4—$7,5 \cdot 10^4$	1,85	0,00	2,04	0,22	1,50	0,87	1,02	0,00	0,00	1,17

sub formă de extrudate cu diametrul de 3 mm. Extrudatele s-au uscat 28 h, în etuvă, la 105°C.

Hidroxizii seriei *C* (tabelul 1) s-au preparat în condiții identice cu cei din seria *B*, cu deosebirea că s-au coprecipitat și maturat la cald.

2. *Metode de studiu*

În lucrarea [4] s-a indicat modul de efectuare și interpretare a datelor experimentale obținute prin analiză termică, determinări de textură și caracterizarea structurii superficiale a sistemelor Al_2O_3—CeO_2 cu ajutorul spectrometriei în infraroșu.

Structura hidroxizilor uscați la 105°C și a sistemelor Al_2O_3—CeO_2 tratate termic la 550°C s-a studiat prin difracția razelor X, cu ajutorul unui difractometru tip URS·IM-50 cu radiația K_α a unui anod de cupru, avînd lungimea de undă $\lambda = 1,42$ Å și viteza goniometrului 2°/min.

Rezultate și discuții

Prin coprecipitare omogenă în mediu bazic s-au creat condiții de realizare simultană a produsului de solubilitate și de amestecare uniformă a hidroxizilor de aluminiu și ceriu. Hidroxizii seriei *B*, după coprecipitare, s-au maturat 10 zile în contact cu soluția alcalină, la temperatura camerei. Pentru comparație, la hidroxizii seriei *C*, coprecipitarea și maturarea s-au efectuat la cald, timp de două ore (tabelul 1).

În tabelul 2 se prezintă variația masei probelor cu temperatura de tratare termică, iar în figura 1, efectele entalpice corespunzătoare. Raportul molar H_2O/Al_2O_3 are valoarea 1,86 la *B*-1 și 1,67 la *C*-1, dovedind că hidroxidul de aluminiu obținut în condiții diferite conține cantități variabile de modificări cristaline. Acest raport devine unitar, adică corespunzător formei boemitice, la 330°C, pentru *B*-1, și la 300°C, pentru *C*-1. Ambii hidroxizi se descompun termic în două etape, caracterizate prin efecte entalpice endoterme la 200°C, și, respectiv, la 400°C (fig. 1, curbele *B*-1 și *C*-1).

Amestecurile de hidroxizi conțin cantități variabile de apă, sub formă de grupe hidroxilice, în funcție de concentrația în CeO_2 (tabelul 2), cînd vîrfurile corespunzătoare efectelor entalpice endoterme sînt deplasate spre temperaturi mai mici de 200°C și, respectiv, mai mari de 440°C (fig. 1). Aproximativ 3—4% din apa conținută, sub formă de grupe hidroxilice izolate, se elimină continuu la temperaturi mai mari de 550°C.

În contact cu aerul atmosferic, sistemele Al_2O_3—CeO_2 adsorb circa 5—6% apă moleculară, care se poate îndepărta prin uscare la 120°C.

Cantitatea de apă eliminată prin deshidratarea hidroxizilor precursori obținuți în mediu bazic este

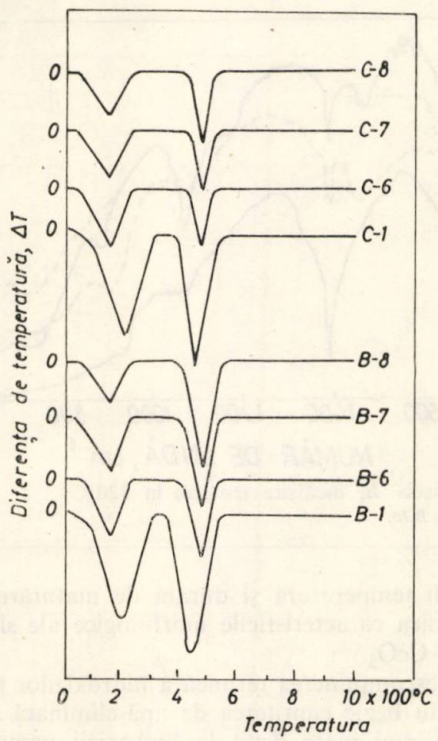


Fig. 1. Curbele termodiferențiale și efectele entalpice.

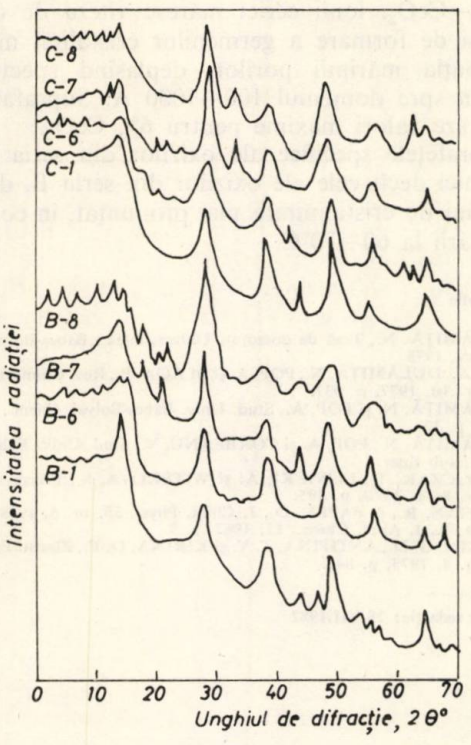


Fig. 2. Spectrele de difracție de raze X pentru probe reprezentative din seria *B* și *C*, uscate la 105°C.

mult mai mică (5—15%) decît la cei rezultați în mediu acid [4].

Izotermele de adsorbție obținute pe oxizii calcinați la 550°C sînt de tipul II, iar buclele de histereză de tipul *B* impurificate cu hibrizi *A* și *C*.

Datele texturale prezentate în tabelul 3 au rezultat prin interpretarea izotermelor de adsorbție-desorbție pe baza unui program de calcul [4]. Din analiza acestor date se constată că suprafața specifică crește de la 183,3 m^2/g (proba *B-1*) la 201,5 m^2/g (proba *B-4*), precum și de la 151,6 m^2/g (proba *C-1*) la 192,0 m^2/g (proba *C-4*), prin introducerea de 6% CeO_2 în procesul coprecipitării.

La concentrații mai mari de 6% CeO_2, suprafața specifică a sistemelor Al_2O_3—CeO_2 se micșorează treptat. Microporii alternează cu macroporii, determinînd distribuția bimodală a porilor în funcție de raza lor.

Dioxidul de ceriu în concentrație de 1—10% masă în Al_2O_3—CeO_2 determină modificarea eterogenă a spectrului de pori crescînd, în comparație cu aluminele *B-1* și *C-1*, procentajul porilor cu diametre între 100 și 1 000 Å pe seama distrugerii porilor mici.

Suprafața specifică la sistemele oxidice din seria *C* este mai mică decît a celor din seria *B*, datorită creșterii gradului de cristalizare pe seama maturării la cald.

Cristalele mici determină linii de difracție largi și difuze. În contact cu soluția amoniacală, masa amorfă și pseudoboemitul conținut în precipitat se transformă parțial în boemit. Spectrul de difracție X al hidroxizilor uscați evidențiază benzile largi specifice boemitului. Prin maturare la temperatura camerei se formează mai puțin boemit decît prin îmbătrînire la cald, ca urmare a vitezei de cristalizare mult mai mici.

Comparînd spectrele de difracție de raze X ale hidroxizilor *B-1* și *C-1* cu cele corespunzătoare sistemelor $Al(OH)_3$—$Ce(OH)_4$ (fig. 2) se observă că vîrful de la 28° crește în intensitate cu mărirea concentrației în CeO_2. Rezultă că CeO_2 mărește viteza de cristalizare și conținutul în modificările cristaline. Oxizii de aluminiu și ceriu nu formează soluții solide și combinații chimice.

Pe baza rezultatelor analizei termice (tabelul 2) s-au stabilit temperaturile la care se produc transformări cu sau fără pierdere de masă. Apoi, hidroxizii precursori s-au calcinat în curent de aer, timp de o oră, la temperaturile respective, după care s-au înregistrat spectrele în IR. În figura 3 se arată spectrul în IR al probei *B-1* la diferite temperaturi de tra-

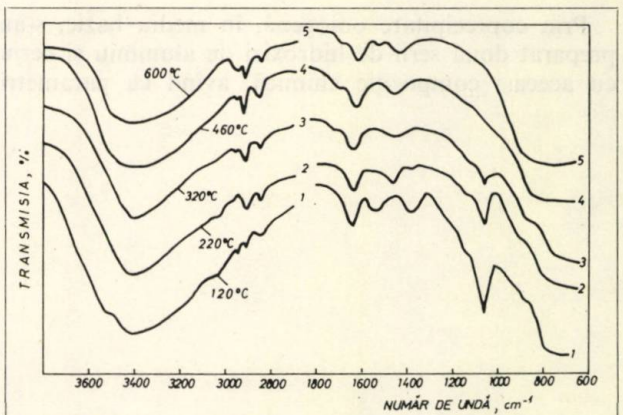


Fig. 3. Spectrele în IR ale hidroxidului de aluminiu *B-1*, în funcție de temperatura de tratare termică.

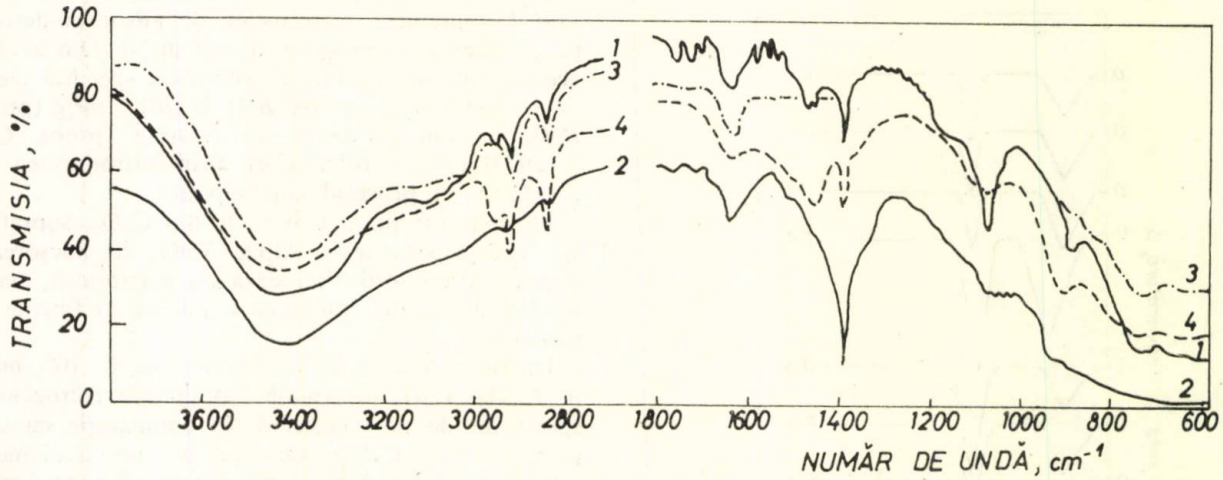


Fig. 4. Spectrele în IR pentru probe reprezentative din seria *B*, încălzite izoterm la 220°C.
1—B-2 ; 2—B-4 ; 3—B-6 ; 4—B-10.

tare termică, iar în figura 4 spectrele în IR ale unor sisteme reprezentative din seria *B*. Spectrele în IR în seria *C* sînt similare, cu deosebirea că benzile de absorbție sînt mai intense [4, 7, 8]. Caracteristic pentru evoluția structurii superficiale a aluminei *B-1* (fig. 3) este scăderea treptată a intensității benzii de absorbție din domeniul 3000—3600 cm^{-1}, corespunzătoare vibrației de valență a grupelor hidroxilice, pe seama modificării compoziției cu temperatura de tratare termică. Pînă la 320°C, cea mai mare parte din *B-1* s-a deshidratat, fapt evidențiat de dispariția benzii de la 1 075 cm^{-1}. Ionul ceric determină modificări în formarea germenilor de cristalizare, influențînd formarea boemitului (banda de absorbție de la 1080 cm^{-1}) și a trihidroxizilor (banda de la 1390 cm^{-1}), în cantitate mai mare (fig. 4), comparativ cu hidroxidul de aluminiu *B-1* (fig. 3). Vîrful corespunzător benzii de la 1 640 cm^{-1} indică vibrația de deformare a apei moleculare adsorbită pe suprafață prin legături de hidrogen. La temperaturi de tratare termică mai mari de 600°C apar benzi largi, caracteristice vibrațiilor de valență a legăturilor Al—O, Ce—O și ale grupelor OH izolate pe suprafață.

Concluzii

Prin coprecipitare omogenă, în mediu bazic, s-au preparat două serii de hidroxizi de aluminiu și ceriu cu aceeași compoziție chimică, avînd ca parametri variabili temperatura și durata de maturare, pentru a modifica caracteristicile morfologice ale sistemelor $Al_2O_3—CeO_2$.

La descompunerea termică a hidroxizilor preparați în mediu bazic cantitatea de apă eliminată a fost cu 5—15% mai mare decît la hidroxizii precipitați în mediu acid.

Pînă la concentrații de 10% CeO_2 în sistemele $Al_2O_3—CeO_2$, ionii cerici măresc viteza de cristalizare și de formare a germenilor cristalini, modifică distribuția mărimii porilor, deplasînd spectrul de pori în spre domeniul 100—1000 Å. Suprafața specifică are valori maxime pentru 6% CeO_2.

Suprafețele specifice ale oxizilor din seria C sînt mai mici decît cele ale oxizilor din seria B, datorită gradului de cristalinitate mai pronunțat, în condițiile maturării la 60—70°C.

Bibliografie

1. DULĂMIȚĂ, N., Teză de doctorat, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca, 1978
2. POP, A., DULĂMIȚĂ, N., POP, A. și BLAGA, P., Rev. Chim. (București), **28**, nr. 10, 1977, p. 937.
3. DULĂMIȚĂ, N. și POP, A., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **26**, nr. 2, 1981, p. 52.
4. DULĂMIȚĂ, N., POP, A. și CORBEANU, V., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem. sub tipar.
5. PARYJCZAK, T., LEWICKI, A. și WITEKOVA, S., Przemysl. Chem., **49**, nr. 8—9, 1970, p. 495.
6. TERTIAN, R., și PAPEÉ, D., J. Chim. Phys., **55**, nr. 5, 1958, p. 341.
7. SATO, T., J. Appl. Chem., **12**, 1962, p. 9.
8. CIUKIN, G. D., ANTIPINA, T. V. și KIRINA, O. F., Zhurn. Fiz. Khim., **47**, nr. 4, 1973, p. 846.

Intrat în redacție: 28.VII.1982

EMIL BURZO
LIVIU STĂNESCU
VALENTIN TEODORESCU
MIRCEA CHIPARĂ

Soluții solide pe bază de V_2O_5

III. Proprietăți fizice

C.Z.: 661.881.22

Se prezintă rezultatele studiilor prin rezonanță magnetică nucleară, rezonanță paramagnetică electronică și microscopie electronică asupra soluțiilor solide V_2O_5—MoO_3 și, respectiv, V_2O_5—MoO_3—Li_2O. Prezența litiului conduce la creșterea numărului de ioni V^{4+} și, respectiv, la stabilizarea rețelei de V_2O_5. Se analizează atît contribuția defectelor de rețea la activitatea catalitică a sistemului, cît și modul în care aceasta este influențată de prezența litiului.

The results of nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance as well as the electron miscroscope measurements on V_2O_5—MoO_3 and V_2O_5—MoO_3—Li_2O solid solutions are described. The presence of lithium increases the number of V^{4+} paramagnetic centers and also stabilizes the V_2O_5-based structure. The contribution of lattice deffects to the catalytic activity and the way in which this is influenced by the presence of lithium ions is analysed.

Излагаются результаты изучения твердых растворов V_2O_5—MoO_3 и V_2O_5—MoO_3Li_2O с помсщью ЯМР и ЭПР резонанса, а также электронной микроскопией. Присутствие лития ведет к увеличению числа ионов V и стабилизации решетки V_2O_5. Приводится анализ как вклада дефектов решетки в каталитическую активность системы, так и способа которым присутствие лития влияет на эту активность.

În alte lucrări au fost analizate proprietățile fizice ale soluțiilor solide V_2O_5—MoO_3, V_2O_5—WO_3, V_2O_5—Fe_2O_3 și V_2O_5—Fe_2O_3—Li_2O prin raze X, măsurători termogravimetrice și magnetice, efect Mössbauer, rezonanță paramagnetică electronică, rezonanță nucleară gama și proprietățile de transport al acestor sisteme [1, 2]. Ionii T^{6+}($T^{6+} = Mo^{6+}$ sau W^{6+}) ocupă în rețea poziții atît substituționale, cît și interstițiale, în timp ce ionii Li^+ ocupă doar poziții interstițiale (fig. 1). Ionii T^{6+}, Fe^{3+} sau Li^+, aflați în rețea, dau naștere la un cîmp coulombian neperiodic ce determină apariția stărilor localizate d^1 ale vanadiului, în vecinătatea acestor ioni. Raportul dintre numărul de ioni V^{4+} și, respectiv, T^{6+} este subunitar și scade pe măsură ce crește conținutul în TO_3 [3—5]. În același timp, nu se poate imagina un mecanism de compensare a sarcinilor introduse de ionii Fe^{3+} în rețea [6]. Această comportare a fost atribuită caracterului cvasiamorf al sistemelor menționate. În cazul concentrațiilor mici de ioni Li^+ există o corespondență de 1 : 1 între numărul de ioni V^{4+} induși și cei de Li^+. În această situație, se respectă regula lui Verwey [7].

Ca o continuare a studiilor efectuate asupra soluțiilor solide pe bază de V_2O_5, a fost analizat rolul pe care îl au ionii de litiu în modificarea activității catalitice a sistemului V_2O_5—MoO_3. Pentru aceasta au fost studiate comparativ soluțiile solide V_2O_5—MoO_3 și V_2O_5—MoO_3—Li_2O prin rezonanță magnetică nucleară, rezonanță paramagnetică electronică și, respectiv, microscopie electronică. Datele sînt corelate cu observațiile anterioare, care evidențiază o scădere

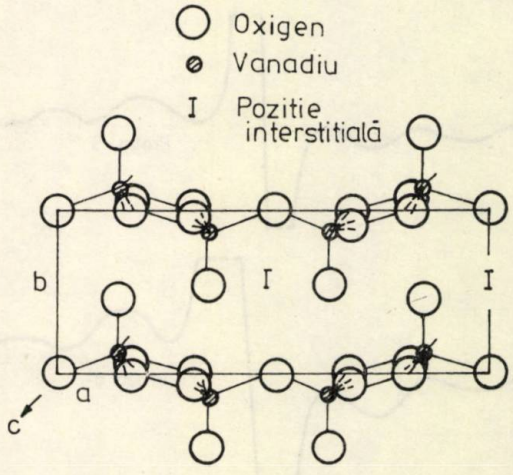


Fig. 1. Structura cristalină a pentoxidului de vanadiu. Se evidențiază pozițiile interstițiale pe care le ocupă ionii de litiu.

Dr. ing. EMIL BURZO, dr. fiz. LIVIU STĂNESCU, dr. fiz. VALENTIN TEODORESCU și fiz. MIRCEA CHIPARĂ, Institutul de fizică și tehnologia materialelor-București.

a activității catalitice, în reacțiile de oxidare, a probelor ce conțin litiu.

1. *Metodica experimentală*

Soluțiile solide $V_2O_5—MoO_3$ și $V_2O_5—MoO_3—Li_2O$ au fost preparate prin topirea constituenților la 800°C. Topitura a fost răcită lent, odată cu cuptorul. Probele au fost tratate termic, la 620°C, timp de 13 ore. Analiza prin raze X arată prezența liniilor de difracție caracteristice structurii de tip V_2O_5. Compoziția probelor este dată în tabelul 1.

Spectrele de rezonanță magnetică nucleară (RMN) au fost înregistrate la 9,212 MHz, la temperatura camerei, folosind un spectrometru JNM-3 cu o extensie de linie largă de tip JNM—BM—2. În toate situațiile raportul semnal-zgomot s-a păstrat constant.

Măsurătorile prin rezonanță paramagnetică electronică s-au făcut cu ajutorul unui spectrometru JES-ME-3X, în banda de frecvență X (9,4 GHz).

Studiile prin microscopie electronică au fost efectuate cu ajutorul unei instalații JEM-120. Probele, în formă de pulbere, au fost introduse într-o soluție de colodiu și apoi depuse pe o sticlă plană. După

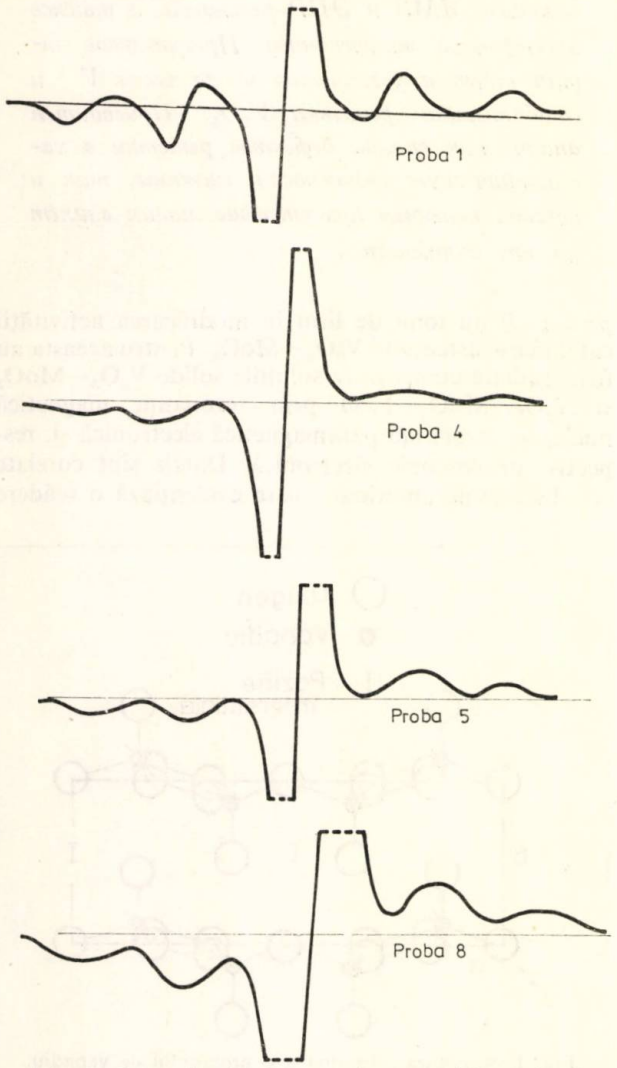


Fig. 2. Spectrele de rezonanță magnetică nucleară pentru probele 1; 4; 5 și 8.

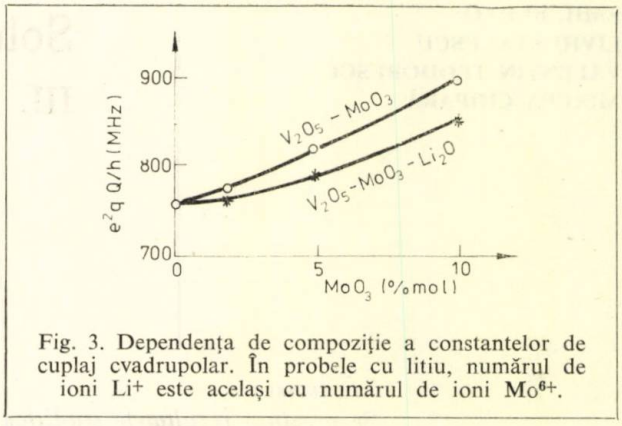


Fig. 3. Dependența de compoziție a constantelor de cuplaj cvadrupolar. În probele cu litiu, numărul de ioni Li^+ este același cu numărul de ioni Mo^{6+}.

întărire, acestea au fost dezlipite și fixate pe grila microscopului. În general, cristalitele au, planul (*ac*) paralel cu cel al stratului.

Sub acțiunea fasciculului de electroni, probele ce cristalizează într-o rețea de tip V_2O_5 își modifică structura. Apare astfel o fază de tip VO_x, a cărei compoziție nu a fost pînă în prezent identificată [6, 8, 9]. Informații utile privind structura probelor au fost obținute înaintea transformării rețelei cristaline la faza de tip VO_x.

2. *Studiu prin rezonanță magnetică nucleară*

În figura 2 se prezintă unele spectre RMN caracteristice pentru ^{51}V în soluțiile solide $V_2O_5—MoO_3$ și $V_2O_5—MoO_3—Li_2O$. În sistemul $V_2O_5—MoO_3$, pentru un conținut scăzut de MoO_3, se evidențiază prezența liniei centrale și a patru linii satelit, egal distanțate. Pentru un conținut mai ridicat de MoO_3, liniile satelit nu mai pot fi distinse. Apare o distribuție a acestora într-o anumită zonă de frecvențe și, ca atare, în spectre, se observă doar învelitoarea acestor linii. Acest fapt este consecința distribuției aleatoare a distorsiunilor (și/sau deformațiilor) rețelei. Astfel, ionii de vanadiu ocupă poziții ușor neechivalente în rețea.

Introducerea în rețea a ionilor Li^+ pune mai bine în evidență liniile satelit, chiar pentru un conținut ridicat de MoO_3, ca de exemplu în proba cu 10% mol (fig. 2). Deformațiile (sau distorsiunile) rețelei cristaline sînt în această situație mai localizate, ca urmare, probabil, a reducerii numărului de defecte.

În analiza datelor se va considera o interacțiune cvadrupolară de intensitate mică, comparativ cu gradientul cîmpului electric (cu simetrie axială). În acest caz, spectrele RMN pot fi descrise prin relația:

$$\nu_{m \to m-1} = \nu_0 + (2m-1)\frac{1}{56}\frac{e^2qQ}{h} \qquad (1)$$

Tabelul 1

COMPOZIȚIA PROBELOR

Proba	1	2	3	4	5	6	7	8
MoO_3, % mol.	—	2	2	5	5	5	10	10
Li_2O, % mol.	—	—	1	—	2,5	5	—	5

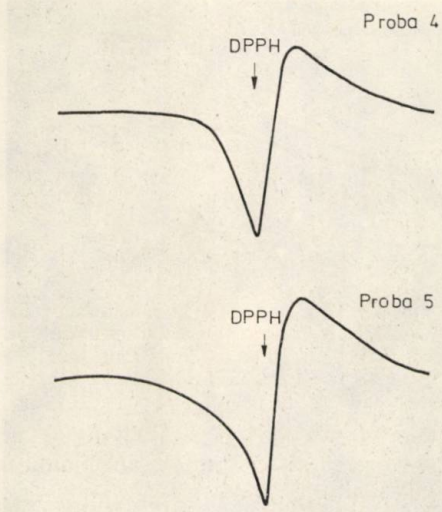


Fig. 4. Spectrele RPE pentru probele 4 și 5.

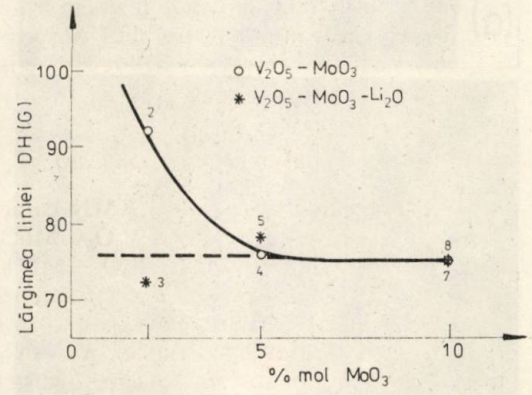


Fig. 5. Dependența de compoziție a lărgimii liniei. Prin cifre se indică numărul probelor din tabelul 1.

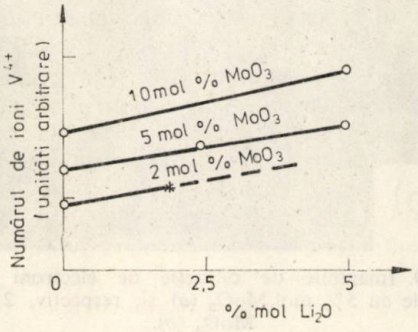


Fig. 6. Variația cu conținutul de Li_2O a numărului relativ de centrii paramagnetici V^{4+}, pentru diferite concentrații de MoO_3.

Dependența de compoziție a constantelor de cuplaj cvadrupolar, e^2qQ/h, este redată în figura 3. Valorile e^2qQ/h obținute în cazul sistemului V_2O_5—MoO_3 sînt apropiate de cele relatate anterior [10]. Acestea cresc odată cu creșterea conținutului de MoO_3 și reflectă deformația rețelei cristaline ca urmare a razelor mai mari ale ionilor Mo^{6+} (0.62 A), comparativ cu cele ale V^{5+} (0.59 Å).

Adăugarea de Li_2O, la soluțiile solide V_2O_5—MoO_3, face ca, pentru același conținut de MoO_3, despicările cvadrupolare să scadă. Rețeaua de V_2O_5 este astfel mai puțin deformată comparativ cu probele preparate fără litiu.

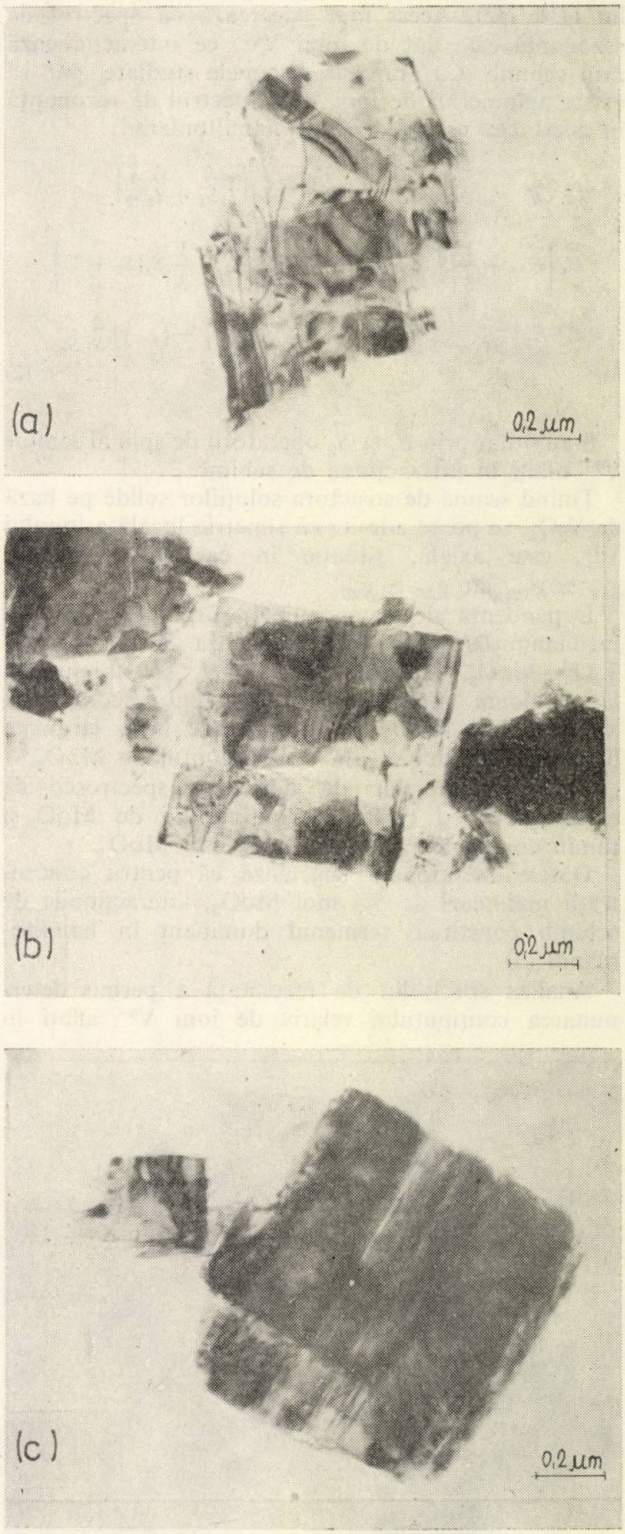


Fig. 7. Imaginile de microscopie electronică pentru probele cu 5% mol. MoO_3 și, respectiv, 0% mol. Li_2O (*a*), 5,0% mol Li_2O (*b*) și 10% mol Li_2O (*c*).

3. *Măsurători prin rezonanţă paramagnetică electronică (RPE)*

Spectrele RPE constau dintr-o singură linie, uşor asimetrică, atribuită ionilor V^{4+} induşi prin prezenţa Mo^{6+} şi, respectiv, Li^{+} în reţea (fig. 4). Nu se observă structuri hiperfine caracteristice interacţiunilor spinilor electronici necuplaţi cu spinul nuclear al vanadiului ($I = 7/2$). Acest fapt sugerează că spectrul de rezonanţă este dat de ionii V^{4+}, ce interacţionează prin schimb. Ca atare, în sistemele studiate, par să existe aglomerări de ioni V^{4+}. Spectrul de rezonanţă în acest caz este descris de hamiltonianul:

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{H}\left(\hat{g}_1 \hat{\vec{S}}_1 + \hat{g}_2 \hat{\vec{S}}_2\right) + \hat{A}\left(\hat{\vec{I}}_1 \hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{I}}_2 \hat{\vec{S}}_2\right) +$$

$$+ D_1\left[\hat{S}^2_{1z} - \frac{1}{3} S_1(S_1+1)\right] + D_2\left[\hat{S}^2_{2z} - \frac{1}{3} S_2(S_2+1)\right] +$$

$$+ E_1\left(\hat{S}^2_{1x} - \hat{S}^2_{1y}\right) + E_2\left(\hat{S}^2_{2x} - \hat{S}^2_{2y}\right) + \left(-\hat{J}\right)\hat{\vec{S}}_1 \hat{\vec{S}}_2 \qquad (2)$$

S-au notat prin $\hat{\vec{S}}_1$ şi $\hat{\vec{S}}_2$ operatorii de spin ai ionilor V^{4+} aflaţi în interacţiune de schimb.

Ţinînd seamă de structura soluţiilor solide pe bază de V_2O_5, se poate admite că simetria locală a ionului V^{4+}, este axială, situaţie în care $E_1 \simeq E_2 = 0$, $g_{1x} \simeq g_{1y}$, iar $g_{2x} \simeq g_{2y}$.

Dependenţa de compoziţie a lărgimii liniilor de rezonanţă DH este redată în figura 5. În sistemul V_2O_5—MoO_3, lărgimea liniei, DH, se stabilizează la o valoare minimă pentru domeniul de compoziţii $x \geqslant 5\%$ mol MoO_3. În probele de litiu, lărgimea liniei nu este influenţată de conţinutul de MoO_3.

Valorile factorilor de despicare spectroscopică cresc odată cu creşterea conţinutului de MoO_3 şi rămîn constante pentru $x \geqslant 5\%$ mol MoO_3.

Datele menţionate sugerează că pentru concentraţii mai mari de 5% mol MoO_3, interacţiunile de schimb constituie termenul dominant în hamiltonianul (2).

Analiza spectrelor de rezonanţă a permis determinarea conţinutului relativ de ioni V^{4+} aflaţi în probele studiate. Acesta este proporţional cu aria A_i de sub curbele de absorbţie şi poate fi estimat din relaţia:

$$A_i = kI_i(DH)_i^2 \qquad (3)$$

S-a notat prin k o constantă ce depinde de forma liniei, DH este lărgimea liniei, iar I_i — înălţimea maximă între vîrfuri.

Dependenţa de conţinutul în LiO_2 a numărului de centri paramagnetici V^{4+}, pentru probe ce au aceeaşi concentraţie de MoO_3, este redată în figura 6. Numărul de ioni V^{4+} nu depinde linear de concen-

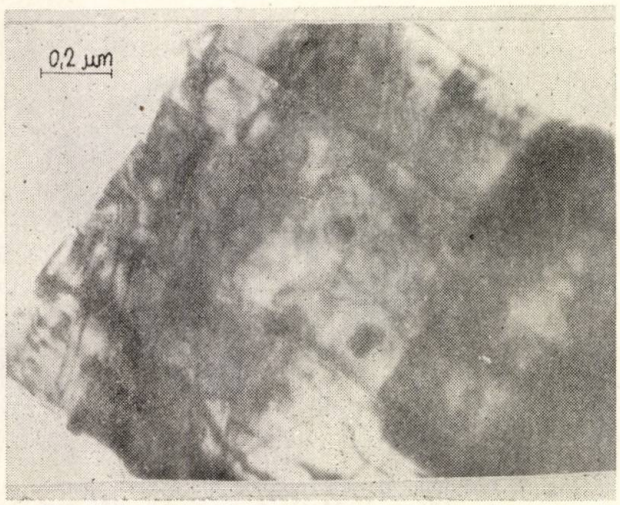


Fig. 8. Imaginea de microscopie electronică pentru proba cu 2% mol MoO_3.

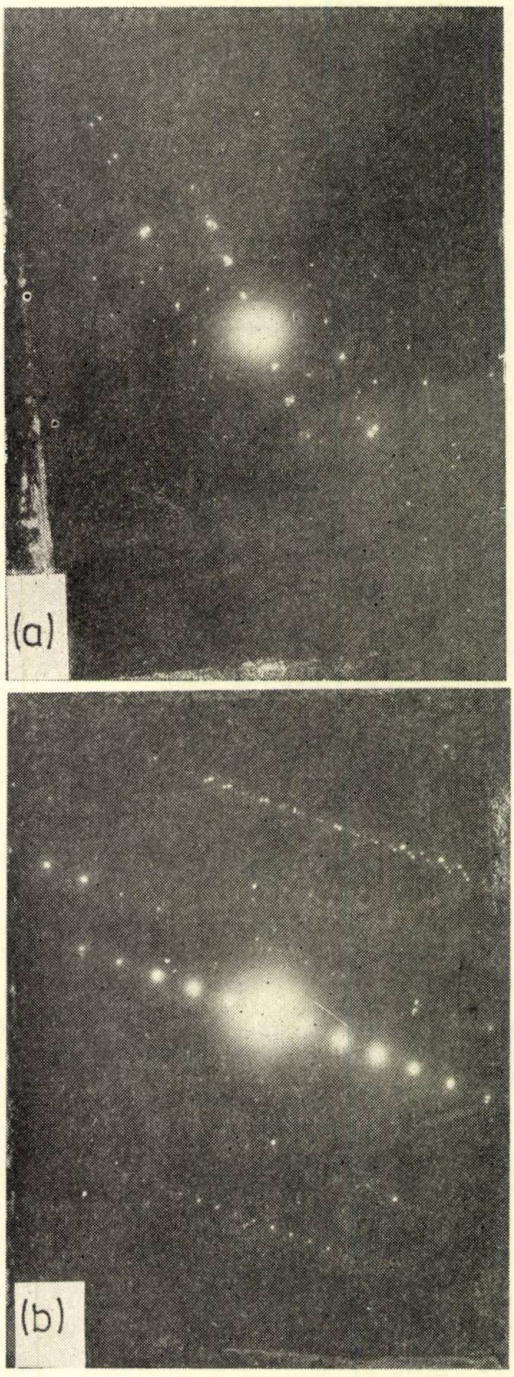


Fig. 9. Imaginile de difracţie de electroni pentru probele cu 5% mol.MoO_3 (*a*) şi, respectiv, 2% mol MoO_3 (*b*).

tratia în ioni Mo^{6+}. În această situație există o abatere de la principiul compensării sarcinii, dat de regula lui Verwey.

Conținutul relativ de ioni V^{4+} pare să crească linear cu concentrația de Li_2O. Totuși, nu se evidențiază o corespondență 1 :1 între numărul de ioni Li^+ și, respectiv, V^{4+}. Probabil, că în acest caz apare o interferență între cîmpurile coulombiene neperiodice ale ionilor Mo^{6+} și Li^+ introduși în rețea [3]. Aceste interferențe conduc la scăderea numărului de ioni V^{4+}. induși.

4. *Studii prin microscopie electronică*

Imaginile prin microscopie electronică și cele prin difracție de electroni au fost obținute în toate situațiile pe cristalite asemănătoare. Acestea au grosimi cuprinse între 0,05 și 0,10 μm și dimensiuni în planul stratului de 0,5—1,0 μm.

În figurile 7 (*a—c*) se prezintă imaginile obținute prin microscopie electronică ale probelor cu 5% mol MoO_3 și 0; 5 și, respectiv, 10% mol Li_2O. Numărul de defecte scade pe măsură ce conținutul de Li_2O crește. Imaginile din figura 7 (*a—c*) pun în evidență dislocații în planul (*ac*), Densitatea de dislocații estimată este aproximativ constantă, în toate probele și cuprinsă între 10^{13} și 10^{14} dislocații/cm^3.

Dislocațiile constituie numai un aspect minoritar al defectelor existente în material. Predominante sînt defectele planare de alunecare, defecte de împachetare și rotații ale planelor (001). În figura 8 se evidențiază alunecarea planelor (200) în proba *2*, iar în figurile 9 (*a*, *b*) rotații ale planelor (001). Ultimele imagini au fost obținute în cazul probelor *4* și, respectiv, *2*.

Analiza imaginilor de microscopie electronică reliefează o dezordine locală cristalografică, mai mare în probele cu conținut ridicat de MoO_3. Prezența ionilor de litiu în rețea contribuie, se pare, la stabilizarea rețelei de tip V_2O_5.

Concluzii

Studiile prin rezonanță magnetică nucleară asupra sistemului $V_2O_5—MoO_3$ evidențiază o creștere a valorilor constantelor de cuplaj cvadrupolare, pe măsură ce concentrația de MoO_3 este mai mare. Acest fapt evidențiază o deformare treptată a rețelei cristaline de tip V_2O_5, pe măsura substituirii ionilor de vanadiu prin cei de molibden. Forma spectrelor arată că defectele de rețea sînt distribuite în mod aleator.

Prezența litiului, în pozițiile interstițiale, determină o scădere a valorilor constantelor de cuplaj cvadrupolar, comparativ cu probele ce au același conținut de MoO_3, preparate fără litiu. Rețeaua în acest caz este mai puțin deformată și în același timp numărul de defecte prezent în probă este mai mic.

Rezultatele măsurătorilor prin RMN par confirmate de studiile prin microscopie electronică. Prezența ionilor de litiu stabilizează planele (*ac*), defectele produse prin alunecarea acestor plane fiind mai puțin numeroase.

Dacă activitatea catalitică ar fi determinată în principal de numărul de centri paramagnetici V^{4+}, aceasta ar trebui să crească odată cu creșterea numărului de ioni de litiu în poziții interstițiale. M a r g o l i s [12] evidențiază, însă, că prezența ionilor de litiu, chiar în cantități mici conduce la scăderea activității catalitice a sistemului $V_2O_5—MoO_3$ în reacțiile de oxidare.

Astfel, în procesele de cataliză este necesar a se lua în considerare și acțiunea defectelor de rețea. Această problemă a fost discutată de unii autori [13—15]. Interacțiunea dislocației cu electronii stărilor de suprafață duce la localizarea purtătorilor de electroni liberi, în locurile în care dislocațiile intersectează suprafața. Purtătorii localizați constituie o valență liberă în rețea și astfel intersecțiunile dislocațiilor cu suprafața constituie centri activi în cataliză [13, 14].

P e r l s t e i n [15] a analizat conductibilitatea electrică a monocristalelor de V_2O_5 pur și, respectiv, dopate cu cupru. Deoarece clivajul într-un plan perpendicular la axa *b* se produce ușor, se presupune că pot apărea dislocații, prin alunecarea planelor (*ac*). Ca urmare a producerii acestor dislocații, se formează ioni de oxigen ce ocupă poziții interstițiale. Acești ioni de oxigen, mobili, pot contribui la activitatea de oxidare catalitică a soluțiilor solide pe bază de V_2O_5.

Studiile prin microscopie electronică evidențiază că dislocațiile reprezintă numai o mică fracțiune din defectele existente în rețea. Dat fiind faptul că numărul de dislocații este aproape constant, pentru concentrații de litiu cuprinse între 0 și 10% mol Li_2O, se sugerează faptul că și alte tipuri de defecte ale rețelei pot determina apariția de ioni de oxigen mobili, în poziții interstițiale.

Ionii Li^+ stabilizează planele (*ac*), ceea ce conduce la un număr mai redus de defecte și, probabil, la un număr mai mic de ioni de oxigen mobili aflați în poziții interstițiale, Aceasta se reflectă în scăderea activității catalitice a soluțiilor solide de $V_2O_5—MoO_3$ dopate cu litiu.

Bibliografie

1. BURZO, E., STĂNESCU, L. ARDELEANU, I., TEODORESCU, V., Rev. Chim. **29**, nr. 4, 1978, p. 305.
2. BURZO, E., STĂNESCU, L., ARDELEAN, I., CHIPARĂ, M., Rev. Chim. **31**, nr. 4, 1980. p. 351.
3. BURZO, E., STĂNESCU, L., UNGUR, D., Solid State Commun., **18**, 1970. p. 537.
4. STĂNESCU, L., ARDELEAN, I., Rev. Roum. Phys. **21**, 1976, p. 1049.
5. BURZO, E., STĂNESCU, L., Mat. Res. Bulletin **13**, 1978. p. 237.
6. BURZO, E., STĂNESCU, L., TEODORESCU, V., ARDELEANU, I., COLDEA, M., J. Mat. Sci. **13**, 1978, p. 1856.
7. VERWEY, E., Poluprovodnikovye materialy, Izd. Liter., Moskva 1954, p. 201.
8. TILLEY, R. J. D., HYDE, B. G., J. Phys. Chem. Solids **31**, 1970, p. 1613.
9. HYDE, B. G., TILLEY, R. J. D., Phys. Stat. Sol. (a) 2, 1970 ,p. 749.
10. COLDEA, M., STĂNESCU, L., ARDELEAN, I., Phys. Stat. Sol. (a) **26**, 1974, p. *K* 145.
11. URSU, I., La Resonance Paramagnetique Electronique, Dunod, Paris, 1970.
12. MARGOLIS, L. Ya., Geterogennoe Kataliticeskoe Okislenie Uglevodorodov, Izd. Himia, Leningrad 1967, p. 278.
13. MOLOȚKII, M. I. Kinetika i Kataliz **13**, 1972, p. 898.
14. GIBSON, K. V., Usp. Him. **27**, 1958, p. 277.
15. PERLSTEIN, J., J. Solid State Chem., **3**, 1971, p. 217.

Intrat în redacție: 2.XII.1982

LUCIA DOMINTE
NICOLAE VOICULESCU

Reacțiile liganzilor coordinați.

XI. Combinații zinc-organice ale dimetilglioximei coordinate cu ionii de Ni(II), Pd(II) și Cu(II)

C.Z.: 547.254.7

Analizele chimice, spectrele în IR și măsurătorile magnetice arată că derivații zinc-organici ai bisdimetilglioximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) se formează prin înlocuirea punților de hidrogen, O—H... O, existente în chelat, cu punți O—Zn—O. Derivații zinc-organici ai bisdimetilglioximaților formează aducți cu piridina. Imaginile de difracție cu raze X arată că toți compușii sînt amorfi.

The chemical analysis, the IR spectra and the magnetic measurements show that the zinc-organic derivatives of Ni(II), Pd(II) and Cu(II) bisdimethylglyoximates are formed by substituting O—Zn—O bridges for hydrogen, O—H . . . O bridges existing in the chelate. The zinc-organic derivatives of the bisdimethyglyoximates form adducts with piridine. The X ray diffraction images show that all the compounds are amorphous.

Химический анализ, ИК спектры и магнитные измерения показывают, что цинкорганические производные бисдиметилглиоксиматов Ni(II), Pd(II) и Cu(II) образуются замещением водородных мостиков O—H . . . O присутствующих в хелате, на мостики O—Zn—O. Цинкорганические производные бисдиметилглиоксиматов образуют с пиридином аддукты. Спектры диффракции рентгеновских лучей показывают, что все соединения аморфны.

În lucrările anterioare a fost studiată interacțiunea dintre derivații aluminiu-organici [1—7], zinc-organici [8] și combinații ale metalelor tranziționale cu oxime coordinate. În toate cazurile, derivații aluminiu-organici ai oximelor coordinate rezultă prin substituția punților de hidrogen intramoleculare existente în aceste combinații, cu punți de O—Al—O.

În această lucrare se prezintă unele caracteristici fizico-chimice ale combinațiilor rezultate din reacția bisdimetilglioximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) cu $Zn(C_6H_5)_2$ și formarea unor aducți cu piridina ai combinațiilor zinc-organice.

Partea experimentală

Difenilzincul a fost sintetizat după o metodă din literatură [9] din difenilmercur și șpan de zinc. Compușii rezultați din reacția bisdimetilglioximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) cu $Zn(C_6H_5)_2$ au fost comunicați într-o lucrare anterioară [10]. Manipularea noilor produse s-a făcut în vase Schlenk în atmosferă inertă (azot sau argon). Solvenții utilizați au fost purificați prin distilare pe sodiu metalic în prezența benzofenonei ca indicator de anhidrizare. Analizele chimice ale compușilor studiați sînt redate în tabelul 1.

Prepararea aducților

Prepararea aducților cu piridină ai derivaților zinc-organici prezentați în această lucrare, s-a realizat prin adăugarea piridinei (uscată pe KOH și proaspăt distilată) în exces peste compusul zinc-organic; derivatul zinc-organic al dimetilglioximei coordinate trece în soluție după cîteva minute de agitare la temperatura camerei. Separarea aducților din soluție s-a făcut prin precipitare cu eter etilic anhidru. Produsul rezultat s-a lăsat să se depună, iar soluția limpede s-a decantat. S-a spălat de cîteva ori cu eter etilic și s-a uscat la vid. Analizele elementare și caracteristicile aducților cu piridină sînt date în tabelul 1.

Spectrele de absorbție în IR pentru domeniul 3 600—650 cm^{-1} au fost înregistrate cu un aparat Unicam SP-200, pe probe pastilate în KBr.

Imaginile de difracție cu raze-X au fost obținute prin metoda pulberilor cu un aparat TUR M-60, utilizînd radiația CuKα și filtru de nichel. Probele au fost expuse în tuburi de sticlă Lindemann la 40 kV și 12 mA, timp de 8 ore.

Verificarea proprietăților magnetice s-a făcut cu o balanță Gouy în cîmp magnetic neomogen, la temperatura camerei.

Rezultate și discuții

Reacția dintre difenilzinc și bisdimetilglioximații de nichel (II), paladiu (II) și cupru (II) are loc după următoarea reacție chimică:

$$M\,(II)\,(DMGH)_2 + 2\,Zn\,(C_6H_5)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow M\,(II)\,(DMG)_2\,Zn_2\,(C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_6$$

Raportul dintre chelat și compusul zinc-organic (1:2) este dictat de numărul de legături de hidrogen existente în chelat. Difenilzincul în reacția cu bis-

Chim. LUCIA DOMINTE și chim. NICOLAE VOICULESCU, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni"—Iași.

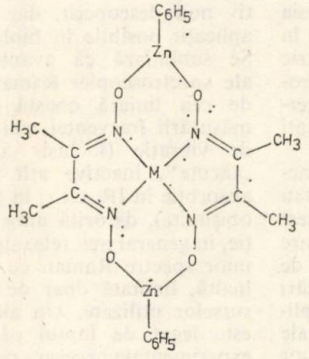
Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE COMBINAȚIILOR SINTETIZATE

Compusul	Culoarea	Analize elementare, %				
		C calculat / găsit	H calculat / găsit	N calculat / găsit	Zn calculat / găsit	M calculat / găsit
$Ni(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2$	portocalie	41,99 / 40,00	3,85 / 3,86	9,80 / 9,40	22,88 / 22,84	10,27 / 10,00
$Pd(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2$	galben	38,76 / 38,46	3,55 / 3,84	9,04 / 8,70	21,11 / 21,00	17,18 / 16,90
$Cu(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2$	maro	41,65 / 40,90	3,82 / 3,50	9,72 / 9,50	22,69 / 22,40	11,03 / 11,00
$Ni(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2 \cdot 2Py$	portocalie	49,35 / 49,00	4,38 / 4,40	11,51 / 11,40	17,92 / 17,50	8,05 / 7,90
$Pd(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2 \cdot 2Py$	portocalie	46,32 / 46,00	4,11 / 4,20	10,80 / 10,40	16,82 / 16,50	13,69 / 13,50
$Cu(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2 \cdot 2Py$	maro	49,02 / 48,90	4,35 / 4,30	11,43 / 11,30	17,80 / 17,90	8,65 / 8,70

dimetilglioximații de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) înlocuiește punțile de hidrogen intramoleculare, O—H . . . O, existente în chelat, cu grupe $-ZnC_6H_5$.

Mecanismul de înlocuire a punților de hidrogen, O—H···O, cu punți O—Zn—O, poate fi redată printr-o reacție în două trepte. În prima treaptă are loc formarea unui compus de adiție nestabil între o moleculă de bisdimetilglioximat și difenilzinc, stabilindu-se două legături dative Zn ← O. În treapta a doua, are loc eliminarea a două molecule de benzen și formarea compușilor de substituție, corespunzători formulei I:



Introducerea punților de zinc în molecula oximelor coordinate determină închiderea unor metalocicluri hexaatomice fără atomi de carbon, M—N—O—Zn—O, dovedite de absorbțiile IR caracteristice ale derivaților zinc-organici ai bisdimetilglioximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II), comparate cu ale chelaților (tabelul 2).

Tabelul 2

SPECTRELE DE ABSORBȚIE IR cm^{-1}

Compusul	OH	OH	C=N	NO	OH
$Ni(DMGH)_2$	2350	1780	1560	1235	900
$Ni(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2$	—	—	1570	1230	—
$Pd(DMGH)_2$	2340	1710	1550	1230	910
$Pd(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2$	—	—	1560	1235	—
$Cu(DMGH)_2$	2600	1820	1550	1212	860
$Cu(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2$	—	—	1590	1200	—

Din spectrele de absorbție în IR în domeniul 3 600—650 cm^{-1} reiese dispariția maximelor de absorbție caracteristice grupărilor OH din bisdimetilglioximați cauzată de înlocuirea punților O—H . . . O cu punți O—Zn—O [11—13]. Pozițiile maximelor de absorbție ale principalelor grupe din ligand C=O, C=N, NO, inel nu sînt afectate puternic după înlocuirea hidrogenului cu grupe $-ZnC_6H_5$.

Compușii oximaților de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) cu difenilzinc se prezintă sub formă de pulberi colorate, insolubile în solvenți organici obișnuiți și instabile față de aer și umezeală. Aceste substanțe sînt descompuse ușor de apă și alcooli cu refacerea chelaților.

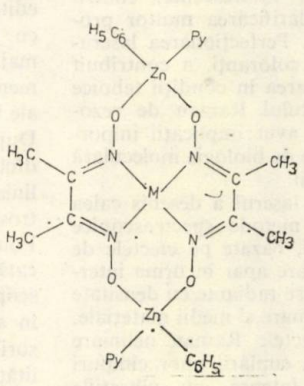
Aducții cu piridină ai derivaților zinc-organici ai dimetilglioximei coordinate cu ionii de Ni(II), Pd(II) și Cu(II) iau naștere după reacția:

$$M(II)(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2 + 2Py \rightarrow$$
$$\rightarrow M(II)(DMG)_2Zn_2(C_6H_5)_2 \cdot 2Py$$

unde:

$$M(II) = Ni(II),\ Pd(II),\ Cu(II)$$

Reacția cu piridină este destul de energică, probabil datorită trecerii atomului de zinc din starea de coordinare trei instabilă la o stare stabilă în care atomul de zinc capătă numărul de coordinare patru (formula II):



Diamagnetismul aducților de nichel și paladiu indică faptul că ligandul se leagă la atomul de zinc și nu la atomul central (formula II). Derivatul zinc-

organic al bisdimetilglioximatului de cupru este paramagnetic, ceea ce dovedeşte că atomul de cupru în complex este în starea de oxidare doi.

Imaginile de difracţie cu raze-X ale derivaţilor zinc-organici ai bisdimetilglioximaţilor, precum şi ale aducţilor acestora cu piridina arată că aceste combinaţii au o structură amorfă. Reacţia de hidroliză duce la refacerea chelaţilor şi a structurii cristaline a acestora.

Bibliografie

1. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 719.
2. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi ROMAN, L., Rev. Roumanie Chim., **18**, 1973, p. 1595.
3. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi LUCHIAN, N., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1601.
4. VOICULESCU, N., AIRINEI, A. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 399.
5. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1911.
6. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 237.
7. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 451.
8. VOICULESCU, N., ROMAN, L. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 945.
9. KRAUSE, E. şi GROSSE VON, A., „Die Chemie der metallorganischen Verbindungen", Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1937, p. 118.
10. VOICULESCU, N., ROMAN, L. şi POPESCU, I., Brevet R.S.R., 65.705, oct. 1978.
11. PFLAUM, R. T. şi COOK, L. E., J. Chromatog., **50**, 1970, p. 120.
12. SRIVASTAVA, R., LINGAFELTER, E. C. şi JAIN, P. C., Acta Cryst. **22**, 1967, p. 922.
13. CSÂSZAR, I. şi SZEGHALMI, I., Acta Univ. Szeged., Acta Phys. Chem., **12**, 1966, p. 117.

Intrat în redacţie: 12.VI.1982

recenzii

W. KIEFER şi D. A. LONG (editori): Non-Linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications. **Spectroscopia Raman neliniară şi aplicaţiile ei în chimie.** NATO Advanced Study Institutes Series, Series C, D. Reidel Publ., Comp., Dordrecht-London, 1982, X + 643 pag.

Introducerea laserului în spectroscopia Raman, care a avut loc cu mai bine de 20 de ani în urmă, a stimulat, din multe puncte de vedere, acest domeniu tradiţional al spectroscopiei moleculare. Pe de o parte, laserul a oferit o nouă sursă de excitare a efectului Raman obişnuit, înlocuind sursele clasice şi dovedind proprietăţi atît de avantajoase în comparaţie cu acestea, încît astăzi el este exclusiv folosit în spectrometrele moderne. Se poate spune, fără exagerare, că laserul constituie sursa ideală de excitare a efectului Raman, cu calităţi nesperate nici chiar de descoperitorul efectului: densitate energetică foarte mare, coerenţă spaţială şi temporală, polarizare uşor controlabilă şi un număr relativ mare de frecvenţe emise. Introducerea laserului a permis obţinerea unor spectre Raman de calitate excepţională, uneori pentru sisteme dificile, cum sînt substanţele colorate sau fluorescente, contribuind astfel la clarificarea multor probleme structurale. Perfecţionarea laserului acordabil, cu coloranţi, a contribuit esenţial la observarea în condiţii tehnice accesibile a efectului Raman de rezonanţă, ceea ce a avut implicaţii importante în cercetările de biologie moleculară şi în alte domenii.

Pe de altă parte, laserul a deschis calea dezvoltării unor metode spectroscopice fundamentale noi, bazate pe efectele de optică neliniară care apar în urma interacţiunii dintre surse radiante cu densitate energetică foarte mare şi medii materiale. În particular, efectele Raman neliniare apar ca urmare a cuplării unor cîmpuri electromagnetice intense, cu vibraţiile moleculare (mecanice) ale mediului; ca efect al cuplajului, au loc fenomene, în care sînt implicaţi simultan doi sau mai mulţi fotoni.

Varietatea efectelor Raman neliniare observabile s-a dovedit a fi destul de mare. Astăzi, în această categorie sînt încadrate: efectul Raman stimulat, împrăştierea hiper-Raman a fotonilor, efectul Raman anti-Stokes coerent (CARS), spectroscopia Raman fotoacustică, efectul Kerr Raman-indus, împrăştierea Raman inversă şi alte cîteva efecte mai puţin cercetate sau utilizate. Toate aceste efecte se datoresc termenilor neliniari de ordinul doi sau trei din expresia care dă mărimea polarizării induse în moleculă în funcţie de cîmpul electric aplicat; în cazul unor cîmpuri electromagnetice nu prea intense, aceşti termeni sînt neglijabili dar devin importanţi la cîmpuri intense.

Cartea recenzată se înscrie printre numeroasele lucrări de sinteză — cărţi sau articole — apărute în ultimii ani în acest domeniu în plină expansiune, în care situaţia pare a se modifica, practic de la o lună la alta, fie prin noi realizări metodologice, fie prin găsirea unor aplicaţii inedite. Cele 30 de capitole ale cărţii reprezintă contribuţii ale unor specialişti din domeniu aduse cu ocazia unui seminar ţinut la Bad Windsheim (R.F.G.) în august-septembrie 1982. Aceste contribuţii au fost prezentate de editori în opt secţiuni, care se ocupă cu progresele teoretice şi practice în majoritatea efectelor Raman neliniare menţionate, precum şi cu unele aplicaţii ale lor în rezolvarea problemelor chimiei. După o succintă trecere în revistă a stadiului actual al spectroscopiei Raman liniare şi a aspectelor moderne ale spectroscopiei în infraroşu (cu transformare Fourier), o secţiune întreagă este dedicată aspectelor generale ale spectroscopiei Raman neliniare, examinîndu-se, în adîncime, mai ales, proprietăţile tensorilor polarizabilităţii şi hiperpolarizabilităţii, determinante pentru regulile de selecţie a diverselor efecte Raman liniare şi, respectiv, neliniare. După aceasta, fiecare efect Raman neliniar mai important este tratat în cîte o secţiune separată. Spaţiul cel mai întins este rezervat împrăştierii hiper-Raman, efectului Raman stimulat, efectului CARS şi efectului Raman invers, ramuri care s-au bucurat de o atenţie teoretică şi experimentală mai deosebită şi care şi-au găsit aplicaţii mai interesante. Remarcabil este faptul că pentru prima dată într-o monografie, după cunoştinţa noastră, se consacră un spaţiu larg efectului CARS de rezonanţă, un efect relativ nou descoperit, dar cu foarte utile aplicaţii posibile în biologie şi cataliză. Se subliniază că avantajele principale ale spectroscopiei Raman neliniare faţă de cea liniară constă în posibilitatea măsurării frecvenţei mai multor moduri de vibraţie (inclusiv a unor moduri „tăcute", inactive atît în spectrele de absorbţie în IR, cît şi în spectrele Raman obişnuite), datorită unor reguli de selecţie, în general mai relaxate, şi în obţinerea unor spectre Raman cu rezoluţie foarte înaltă, limitată doar de lărgirea liniilor surselor utilizate. Un alt avantaj major este legat de faptul că aranjamentele experimentale necesare pentru observarea unor efecte Raman neliniare se pot dispensa de monocromatoare, interferometre su alte componente costisitoare, care sînt indispensabile în spectroscopia Raman convenţională. Cu toate acestea, costul unui spectrometru Raman neliniar rămîne încă destul de ridicat datorită faptului că sînt necesare lasere de putere mare şi sisteme de detecţie şi amplificare a semnalului foarte elaborate, cum ar fi numărătoarele de fotoni, detectoarele multicanale şi amplificatoarele lock-in. Datorită acestui fapt, spectroscopia Raman neliniară este încă prezentă doar în laboratoarele de cercetare, cu posibila excepţie a spectroscopiei CARS. Cu toate acestea, cartea poate fi deosebit de utilă tuturor celor care doresc să studieze principiile şi aplicaţiile efectelor Raman neliniare, ca şi celor care doresc să se informeze asupra ultimelor progrese în acest domeniu.

A. BUTUCELEA

organic al bisdimetilglioximatului de cupru este paramagnetic, ceea ce dovedeşte că atomul de cupru în complex este în starea de oxidare doi.

Imaginile de difracţie cu raze-X ale derivaţilor zinc-organici ai bisdimetilglioximaţilor, precum şi ale aducţilor acestora cu piridina arată că aceste combinaţii au o structură amorfă. Reacţia de hidroliză duce la refacerea chelaţilor şi a structurii cristaline a acestora.

Bibliografie

1. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 719.
2. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi ROMAN, L., Rev. Roumanie Chim., **18**, 1973, p. 1595.
3. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi LUCHIAN, N., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1601.
4. VOICULESCU, N., AIRINEI, A. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 399.
5. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1911.
6. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 237.
7. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 451.
8. VOICULESCU, N., ROMAN, L. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 945.
9. KRAUSE, E. şi GROSSE VON, A., „Die Chemie der metallorganischen Verbindungen", Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1937, p. 118.
10. VOICULESCU, N., ROMAN, L. şi POPESCU, I., Brevet R.S.R., 65.705, oct. 1978.
11. PFLAUM, R. T. şi COOK, L. E., J. Chromatog., **50**, 1970, p. 120.
12. SRIVASTAVA, R., LINGAFELTER, E. C. şi JAIN, P. C., Acta Cryst. **22**, 1967, p. 922.
13. CSÂSZAR, I. şi SZEGHALMI, I., Acta Univ. Szeged., Acta Phys. Chem., **12**, 1966, p. 117.

Intrat în redacţie: 12.VI.1982

recenzii

W. KIEFER şi D. A. LONG (editori): Non-Linear Raman Spectroscopy and Its Chemical Applications. **Spectroscopia Raman neliniară şi aplicaţiile ei în chimie.** NATO Advanced Study Institutes Series, Series C, D. Reidel Publ., Comp., Dordrecht-London, 1982, X + 643 pag.

Introducerea laserului în spectroscopia Raman, care a avut loc cu mai bine de 20 de ani în urmă, a stimulat, din multe puncte de vedere, acest domeniu tradiţional al spectroscopiei moleculare. Pe de o parte, laserul a oferit o nouă sursă de excitare a efectului Raman obişnuit, înlocuind sursele clasice şi dovedind proprietăţi atît de avantajoase în comparaţie cu acestea, încît astăzi el este exclusiv folosit în spectrometrele moderne. Se poate spune, fără exagerare, că laserul constituie sursa ideală de excitare a efectului Raman, cu calităţi nesperate nici chiar de descoperitorul efectului: densitate energetică foarte mare, coerenţă spaţială şi temporală, polarizare uşor controlabilă şi un număr relativ mare de frecvenţe emise. Introducerea laserului a permis obţinerea unor spectre Raman de calitate excepţională, uneori pentru sisteme dificile, cum sînt substanţele colorate sau fluorescente, contribuind astfel la clarificarea multor probleme structurale. Perfecţionarea laserului acordabil, cu coloranţi, a contribuit esenţial la observarea în condiţii tehnice accesibile a efectului Raman de rezonanţă, ceea ce a avut implicaţii importante în cercetările de biologie moleculară şi în alte domenii.

Pe de altă parte, laserul a deschis calea dezvoltării unor metode spectroscopice fundamentale noi, bazate pe efectele de optică neliniară care apar în urma interacţiunii dintre surse radiante cu densitate energetică foarte mare şi medii materiale. În particular, efectele Raman neliniare apar ca urmare a cuplării unor cîmpuri electromagnetice intense, cu vibraţiile moleculare (mecanice) ale mediului; ca efect al cuplajului, au loc fenomene, în care sînt implicaţi simultan doi sau mai mulţi fotoni.

Varietatea efectelor Raman neliniare observabile s-a dovedit a fi destul de mare. Astăzi, în această categorie sînt încadrate: efectul Raman stimulat, împrăştierea hiper-Raman a fotonilor, efectul Raman anti-Stokes coerent (CARS), spectroscopia Raman fotoacustică, efectul Kerr Raman-indus, împrăştierea Raman inversă şi alte cîteva efecte mai puţin cercetate sau utilizate. Toate aceste efecte se datoresc termenilor neliniari de ordinul doi sau trei din expresia care dă mărimea polarizării induse în moleculă în funcţie de cîmpul electric aplicat; în cazul unor cîmpuri electromagnetice nu prea intense, aceşti termeni sînt neglijabili dar devin importanţi la cîmpuri intense.

Cartea recenzată se înscrie printre numeroasele lucrări de sinteză — cărţi sau articole — apărute în ultimii ani în acest domeniu în plină expansiune, în care situaţia pare a se modifica, practic de la o lună la alta, fie prin noi realizări metodologice, fie prin găsirea unor aplicaţii inedite. Cele 30 de capitole ale cărţii reprezintă contribuţii ale unor specialişti din domeniu aduse cu ocazia unui seminar ţinut la Bad Windsheim (R.F.G.) în august-septembrie 1982. Aceste contribuţii au fost prezentate de editori în opt secţiuni, care se ocupă cu progresele teoretice şi practice în majoritatea efectelor Raman neliniare menţionate, precum şi cu unele aplicaţii ale lor în rezolvarea problemelor chimiei. După o succintă trecere în revistă a stadiului actual al spectroscopiei Raman liniare şi a aspectelor moderne ale spectroscopiei în infraroşu (cu transformare Fourier), o secţiune întreagă este dedicată aspectelor generale ale spectroscopiei Raman neliniare, examinîndu-se, în adîncime, mai ales, proprietăţile tensorilor polarizabilităţii şi hiperpolarizabilităţii, determinante pentru regulile de selecţie a diverselor efecte Raman liniare şi, respectiv, neliniare. După aceasta, fiecare efect Raman neliniar mai important este tratat în cîte o secţiune separată. Spaţiul cel mai întins este rezervat împrăştierii hiper-Raman, efectului Raman stimulat, efectului CARS şi efectului Raman invers, ramuri care s-au bucurat de o atenţie teoretică şi experimentală mai deosebită şi care şi-au găsit aplicaţii mai interesante. Remarcabil este faptul că pentru prima dată într-o monografie, după cunoştinţa noastră, se consacră un spaţiu larg efectului CARS de rezonanţă, un efect relativ nou descoperit, dar cu foarte utile aplicaţii posibile în biologie şi cataliză. Se subliniază că avantajele principale ale spectroscopiei Raman neliniare faţă de cea liniară constă în posibilitatea măsurării frecvenţei mai multor moduri de vibraţie (inclusiv a unor moduri „tăcute", inactive atît în spectrele de absorbţie în IR, cît şi în spectrele Raman obişnuite), datorită unor reguli de selecţie, în general mai relaxate, şi în obţinerea unor spectre Raman cu rezoluţie foarte înaltă, limitată doar de lărgirea liniilor surselor utilizate. Un alt avantaj major este legat de faptul că aranjamentele experimentale necesare pentru observarea unor efecte Raman neliniare se pot dispensa de monocromatoare, interferometre su alte componente costisitoare, care sînt indispensabile în spectroscopia Raman convenţională. Cu toate acestea, costul unui spectrometru Raman neliniar rămîne încă destul de ridicat datorită faptului că sînt necesare lasere de putere mare şi sisteme de detecţie şi amplificare a semnalului foarte elaborate, cum ar fi numărătoarele de fotoni, detectoarele multicanale şi amplificatoarele lock-in. Datorită acestui fapt, spectroscopia Raman neliniară este încă prezentă doar în laboratoarele de cercetare, cu posibila excepţie a spectroscopiei CARS. Cu toate acestea, cartea poate fi deosebit de utilă tuturor celor care doresc să studieze principiile şi aplicaţiile efectelor Raman neliniare, ca şi celor care doresc să se informeze asupra ultimelor progrese în acest domeniu.

A. BUTUCELEA

CONSTANTIN CALISTRU
LIVIA IFRIM
ALEXANDRU SZÉP
CORNELIA LEONTE

Posibilităţi de modificare a procedeului actual de fabricare a sodei calcinate în vederea valorificării complexe a zăcămintelor de sare gemă

C.Z. 661.321

Se prezintă cercetările teoretice şi experimentale privind posibilităţile de modificare a liniei clasice Solvay de fabricare a sodei calcinate. Plecînd de la numeroasele cercetări întreprinse în întreaga lume în scopul înlocuirii procedeului Solvay clasic, se prezintă patru variante posibile de modificare a liniei clasice. Aceste variante propuse permit obţinerea alături de sodă şi a clorurii de amoniu, şi, ca atare, realizează o valorificare complexă a zăcămintelor de sare gemă, şi, prin aceasta elimină poluarea mediului cu soluţii de cloruri. Cercetările de laborator au subliniat că se pot obţine produse tehnice de calitate bună în condiţiile unor consumuri energetice sub nivelul celor realizate în procedeele de electroliză.

Theoretical and experimental research works are presented regarding the possibilities of modifying the classical line Solvay for soda ash manufacturing. Four possible modification alternatives for the replacement of the classical Solvay process are proposed. The alternatives suggested allow the obtention of ammonium chloride along with soda ash, thus leading to a complex use of the halite resources, which eliminates the environment pollution with chloride solutions. The lab investigations showed that high quality technical products can be obtained, with lower energy consumption than in the case of electrolysis processes.

Описываются теоретические и экспериментальные исследования возможности модифицирования классической линии Сольвей производства кальцинированной соды. Исходя из многочисленных исследований, проведенных во всем мире с целью заменить классический способ Сольвей, предлагается четыре возможного варианта модифицирования классической линии. Эти варианты позволяют получить, наряду с содой, хлористый аммоний и, тем самым, предотвращают загрязнение окружающей среды растворами хлоридов. Лабораторные исследования показали, что можно получить технические продукты хорошего качества при удельных энергетических расходах меньших чем в случае электролитических способов.

Procedeul Solvay de fabricare a sodei calcinate este folosit încă pe scară largă pentru obţinerea acestui produs, deşi gradul de utilizare a materiilor prime este scăzut (numai aproximativ 75% din sodiul adus cu materia primă se regăseşte în produsul fabricat, întreaga cantitate sau aproape întreaga cantitate de clor şi calciu introdusă în circuitul de fabricaţie rămîne neutilizată). Ca o consecinţă, apar surse de poluare a mediului înconjurător şi, corespunzător, eficienţa economică a procedeului este mică [1—7]. Creşterea capacităţii de producţie a liniilor de sodă la nivelul cerinţelor actuale şi de perspectivă subliniază tot mai pregnant risipa de materii prime şi poluarea, generate de acest procedeu. La nivelul actual al cerinţelor de sodă calcinată şi de produse derivate, construcţia de linii industriale bazate pe procedeul clasic devine practic inacceptabilă. Înlocuirea acestui procedeu cu cel electrolitic de obţinere a sodei şi clorului, care asigură o valorificare completă a materiilor prime, este frînată de consumul mare de energie care stă la baza acestui procedeu [2, 7].

Pentru ţara noastră, care dispune de zăcăminte însemnate de sare gemă şi de o industrie dezvoltată în domeniul produselor sodice [8, 9], rezolvarea problemelor menţionate anterior se impune cu o deosebită acuitate.

Plecînd de la sarcinile trasate de cel de-al XII-lea Congres al P.C.R. [10], în cadrul lucrării se analizează posibilităţile de modificare a liniei clasice de fabricare a sodei, evidenţiindu-se direcţiile adoptate în diferite ţări pentru depăşirea dificultăţilor actuale şi, în continuare, pe baza cercetărilor teoretice şi experimentale proprii, se propun căi de rezolvare a acestei probleme în ţara noastră.

Prof. dr. chim. CONSTANTIN CALISTRU, dr. ing. LIVIA IFRIM, ing. ALEXANDRU SZÉP şi prof. dr. ing. CORNELIA LEONTE, Institutul politehnic-Iaşi. Facultatea de tehnologie chimică.

Posibilităţi de valorificare a resurselor naturale de clorură de sodiu cu obţinerea carbonatului de sodiu

Valorificarea complexă şi completă a zăcămintelor de sare gemă ca şi a clorurii de sodiu obţinute din lacurile sărate şi apele mărilor a făcut obiectul a numeroase cercetări.

Procedeele principale de transformare a clorurii de sodiu în produse chimice, în cadrul unor unităţi de valorificare completă a componenţilor, pot fi împărţite în următoarele trei grupe mari:

— procedee care au la bază electroliza soluţiilor de clorură de sodiu;

— procedee care au la bază atacul sării geme cu acizi sau anhidride acide;

— procedee bazate pe reacţii de dublu schimb.

Prin modificarea liniilor de electroliză a soluţiilor de clorură de sodiu s-a elaborat o serie de metode de obţinere a clorului şi sodei calcinate [11—18]. Toate procedeele propuse în acest cadru, deşi prezintă avantajul valorificării complete a sării geme, sînt consumatoare de energie şi, deci, mai puţin eficiente din acest punct de vedere.

Sarea gemă poate fi descompusă cu acid sulfuric, cu acid azotic sau cu oxizi de azot, cu acid fosforic [19—34]. Prin astfel de procedee se pot obţine clorul şi, respectiv, sulfaţi, azotaţi, fosfaţi de sodiu. Aceste săruri pot fi apoi transformate în sodă şi îngrăşăminte: sulfaţi, azotaţi sau fosfaţi de amoniu. Descompunerea sării geme cu acizi a fost folosită şi în trecut [19, 22], procedeul Leblanc fiind reprezentativ în acest domeniu. În prezent s-au reluat cercetările şi în acest cadru se remarcă rezultatele obţinute privind transformarea clorurii de amoniu cu acid azotic în clor şi azotat de sodiu, iar acesta din urmă în carbonat de sodiu [32—34].

Procedeele bazate pe reacţii de dublu schimb pot fi împărţite, la rîndul lor, în următoarele grupe:

— procedee care nu modifică linia clasică şi valorifică produsele din soluţia reziduală [34—41];

— procedee care modifică linia clasică prin prelucrarea soluţiei de după separarea bicarbonatului de sodiu, cu obţinerea clorului, a amoniacului sau a altor produse amoniacale [42—49];

— procedee care modifică linia clasică cu obţinerea concomitentă a sodei calcinate şi a clorurii de amoniu, care apoi se prelucrează în clor şi produse amoniacale [50—67].

În cadrul primei grupe de metode sînt incluse procedeele care îşi propun fie valorificarea ca atare a clorurii de calciu din soluţia reziduală, fie utilizarea acestei soluţii în cadrul unor unităţi integrate, cu obţinerea unor compuşi ai magneziului [70—79], a clorurii de amoniu, a carbonatului de calciu etc.

Din cadrul procedeelor din cea de-a doua grupă se menţionează cel bazat pe descompunerea clorurii de amoniu din soluţia de filtru prin intermediul unor compuşi amoniacali, care permit apoi valorificarea clorurii de amoniu în clor, amoniac sau alte produse amoniacale [80—86].

Cea de-a treia grupă include un număr mare de variante tehnologice, în cadrul cărora se realizează ca produse finite soda calcinată, clorura de amoniu şi, alături de acestea, în unele variante, clorura de sodiu, clorura de calciu etc. [3, 50—64].

În principal, toate variantele tehnologice din cadrul acestei grupe pleacă de la soluţia de filtru, care, supusă unor procese de concentrare prin: evaporare, răcire, salefiere, permite obţinerea sub formă solidă a clorurii de amoniu. Din cadrul acestei grupe de procedee, denumite „cu deschiderea ciclului Solvay de fabricare a sodei", face parte şi procedeul „Dual" [55], pus la punct şi aplicat la scară industrială în Japonia.

Analiza literaturii de specialitate arată că, în cadrul tuturor direcţiilor menţionate, numărul cercetărilor este extrem de mare, însă în momentul de faţă rezultatele obţinute nu oferă rezolvări complete ale problemei, ci jalonează numai direcţii de rezolvare ţinînd cont de factori specifici fiecărei ţări.

Procedee de fabricare concomitentă a sodei calcinate şi a clorurii de amoniu

Plecînd de la situaţia concretă a industriei sodei calcinate în ţara noastră, în care sursa de clorură de sodiu o constituie saramura de sondă, pe baza cercetărilor proprii, teoretice şi experimentale, s-au conceput şi fundamentat o serie de linii tehnologice de fabricare a sodei calcinate plecînd de la procedeul amoniacal.

Acestea permit obţinerea, alături de soda calcinată, a clorurii de amoniu solide şi a unor soluţii de clorură de calciu.

Procedeele care pot fi aplicate în condiţiile ţării noastre, fără mari modificări, în instalaţiile actuale, sînt prezentate sub forma schemelor-bloc din figura 1. În figura 1 se prezintă patru variante de modificare a liniei clasice de fabricare a sodei. Aceste variante au un element comun, şi anume, toate permit obţinerea, alături de sodă calcinată, şi a clorurii de amoniu solide şi, ca atare, se realizează o eliminare completă sau parţială a poluării.

În varianta 1 se prezintă linia tehnologică cu separarea parţială a clorurii de amoniu prin evaporarea, la temperatura de 373 K, a soluţiei de la încălzitor, urmată de răcirea acesteia la temperatura de 263 K. Soluţia obţinută, avînd conţinut ridicat de clorură de amoniu, este trecută în procesul de descompunere a clorurii de amoniu cu bicarbonat brut. Soluţia astfel obţinută, avînd 24—26% NaCl, 3—3,5% NH_3 şi 4—4,5% CO_2, se returnează în circuitul tehnologic de fabricare a sodei, în etapa de amonizare-carbonatare. Astfel, se realizează valorificarea completă a componenţilor saramurii cu mici implicaţii asupra proceselor principale din linia clasică, dar în acelaşi timp apare o reducere a productivităţii specifice a întregii instalaţii.

Varianta a doua aduce mai puţine modificări în linia clasică de obţinere a sodei calcinate, dar introduce procese suplimentare care permit, însă, obţinerea unor produse recirculabile sau utilizabile în diferite ramuri ale economiei naţionale. În acest procedeu, soluţia rămasă în urma separării bicarbonatului de sodiu brut este carboamonizată pînă la un raport amoniac—bioxid de carbon corespunzător carbonatului de amoniu. Soluţia obţinută în urma carboamonizării se tratează cu soluţie limpede corespunzătoare sistemului $CaCl_2$—NaCl—H_2O, obţinută într-o etapă ulterioară a procesului, obţinîndu-se

carbonatul de calciu precipitat și soluția se concentrează în clorură de amoniu. Această soluție se supune în continuare procesului de evaporare și răcire, în condiții prezentate în varianta 1, separîndu-se parțial clorura de amoniu. Clorura de amoniu neseparată din soluție este descompusă, ca și în procedeul clasic, cu lapte de var, regenerîndu-se amoniacul, iar soluția finală obținută se returnează în procesul de amestecare cu soluția carboamonizată.

Cercetările de laborator au demonstrat faptul că, prin utilizarea soluției reziduale și a soluțiilor de la filtrare din actualul procedeu Solvay, calitatea carbonatului de calciu precipitat corespunde prescripțiilor prevăzute de normele în vigoare, deci acest subprodus își poate găsi utilizări corespunzătoare.

Varianta 3 aduce cele mai puține modificări actualului procedeu, prin faptul că diferă de procedeul Solvay clasic prin metoda de prelucrare a soluției de filtru. În acest procedeu, soluția de la încălzitor este supusă procesului de evaporare la 353—373 K și de răcire la 293 K, separîndu-se 50—54% din clorura de amoniu conținută. Clorura de amoniu rămasă în soluție se descompune la fel ca și în procedeul amoniacal clasic, regenerîndu-se amoniacul care se recirculă în procesul de amonizare. Soluția reziduală obținută diferă de soluția reziduală a procedeului clasic nu numai cantitativ (4 050 kg/t sodă, față de 8 900 kg/t sodă), ci și din punctul de vedere al compoziției, conținutul de cloruri fiind mai mare (24 % $NaCl + CaCl_2$ față de 15—17% $NaCl + CaCl_2$ în procedeul clasic).

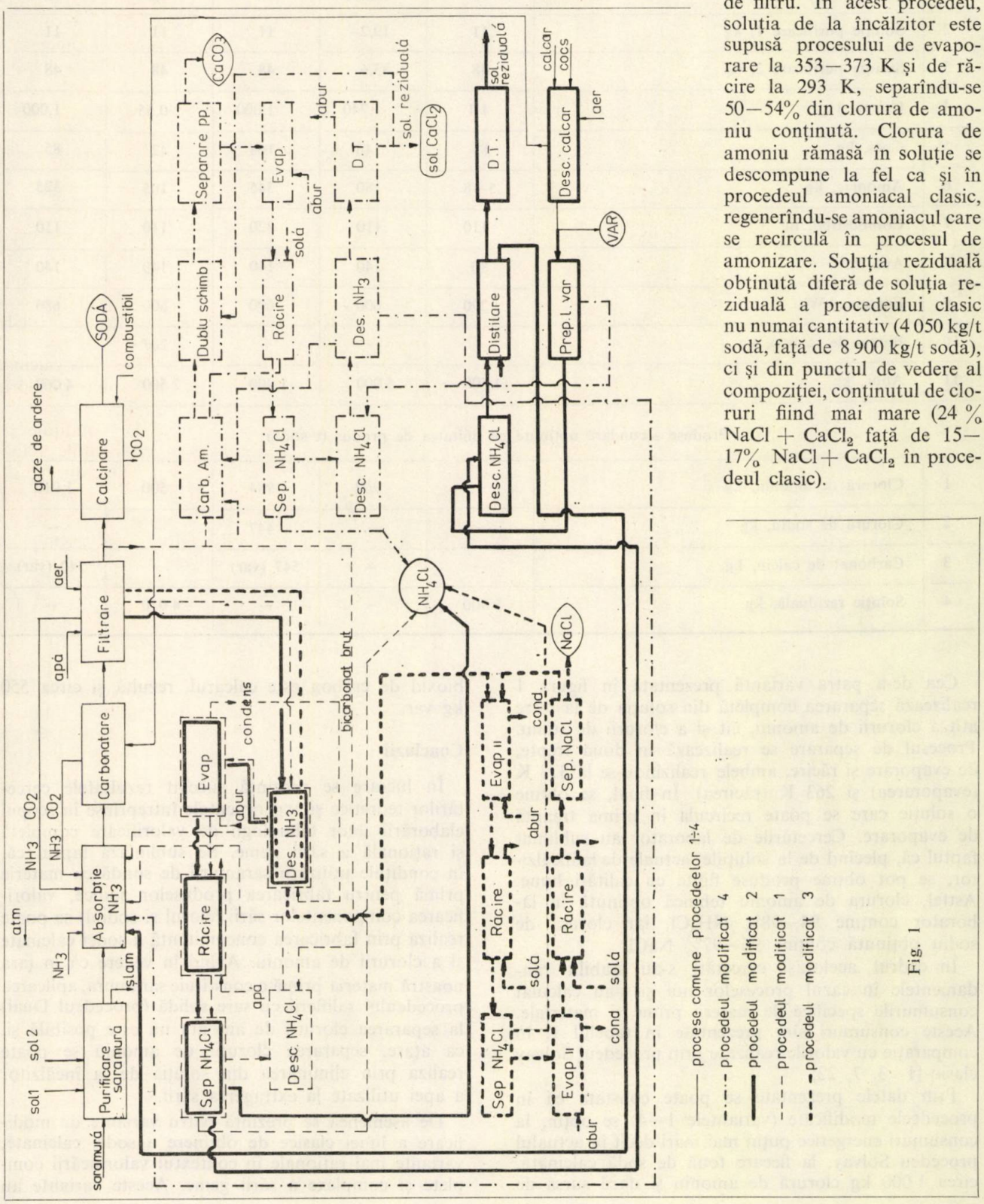


Fig. 1

Tabelul 1

CONSUMURI SPECIFICE ESTIMATE ALE PROCEDEELOR PROPUSE ÎN COMPARAȚIE CU PROCEDEUL ACTUAL

Nr. crt.	Denumirea materialului	Consumul specific pe tona de sodă				
		procedeul Solvay clasic	procedeul modificat 1	procedeul modificat 2	procedeul modificat 3	procedeul modificat 4
1	Saramură de sondă, m^3	5,9	10,400	5,9	5,9	5,9
2	Soluție purificare 1, kg	11	19,2	11	11	11
3	Soluție purificare 2, kg	48	83,6	48	48	48
4	Calcar, t	1,1	1,740	1,000	0,55	1,000
5	Cocs, kg	85	146	168	42	85
6	Amoniac, kg	5—8	180	345	105	325
7	Combustibil, m^3	110	110	320	110	110
8	Apă, m^3	80	140	140	140	140
9	Energie, kWh	290	600	600	600	680
10	Bioxid de carbon, kg	—	—	—	207	—
11	Abur, kg	1 500	5 000	1 900	2 500	4 060
	Produse secundare obținute pe unitatea de produs (t sodă)					
1	Clorură de amoniu, kg	—	960	984	500	1 010
2	Clorură de sodiu, kg	—	—	447	—	—
3	Carbonat de calciu, kg	—	—	547 (var)	—	540 (var)
4	Soluție reziduală, kg	8 900	—	—	4 050	—

Cea de-a patra variantă prezentată în figura 1 realizează separarea completă din soluția de la filtre atît a clorurii de amoniu, cît și a clorurii de sodiu. Procesul de separare se realizează în două trepte, de evaporare și răcire, ambele realizîndu-se la 373 K (evaporarea) și 263 K (răcirea). În final, se obține o soluție care se poate recircula în prima treaptă de evaporare. Cercetările de laborator au subliniat faptul că, plecînd de la soluțiile actuale de la încălzitor, se pot obține produse finite cu calități bune. Astfel, clorura de amoniu tehnică obținută în laborator conține 94—98% NH_4Cl, iar clorura de sodiu obținută conține 96—97% NaCl.

În cadrul aceloraşi cercetări s-au stabilit randamentele în cazul proceselor noi și s-au calculat consumurile specifice de materii prime și materiale. Aceste consumuri sînt prezentate în tabelul 1, în comparație cu valorile realizate prin procedeul Solvay clasic [1—3, 7, 22].

Prin datele prezentate se poate constata că în procedeele modificate (variantele 1—4) se obțin, la consumuri energetice puțin mai mari decît în actualul procedeu Solvay, la fiecare tonă de sodă calcinată, circa 1 000 kg clorură de amoniu și dacă sursa de bioxid de carbon este calcarul, rezultă și circa 550 kg var.

Concluzii

În lucrare se prezintă succint rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale întreprinse în scopul elaborării unor tehnologii de valorificare completă și rațională a sării geme. Se subliniază faptul că, în condițiile utilizării saramurii de sondă ca materie primă pentru fabricarea produselor sodice, valorificarea componentelor sării (clorul și sodiul) se poate realiza prin fabricarea concomitentă a sodei calcinate și a clorurii de amoniu. Avînd în vedere că în țara noastră materia primă o constituie saramura, aplicarea procedeului salifierii cu sare solidă (procedeul Dual) la separarea clorurii de amoniu nu este posibilă și, ca atare, separarea clorurii de amoniu se poate realiza prin eliminarea din soluția de la încălzitor a apei utilizate la extragerea sării.

De asemenea se prezintă patru variante de modificare a liniei clasice de obținere a sodei calcinate, variante mai raționale în contextul valorificării complete și complexe a sării geme. Aceste variante au

un consum energetic ceva mai mare decît procedeul Solvay, însă acesta este mult sub consumul realizat de procesele electrochimice de fabricare a sodei calcinate.

Rezolvarea problemei valorificării complete şi complexe a principalei resurse interne necesită, însă, elaborarea unui program de cercetări pe plan naţional, cu implicarea tuturor specialiştilor din producţie, cercetare, proiectare şi învăţămînt.

Bibliografie

1. TE PANG HUE, Proizdvostvo sodi, Goshimizdat, Moskva, 1948.
2. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
3. SOKIN, I. N. şi KRAŞENNINIKOV, S. A., Tehnologia sodî, Izd. „Himia", Moskva, 1975.
4. LESZCZYNSKI, S. Chemik, **32**, 1979, nr. 6, p. 169.
5. MIHAILOV, F. K. Tr. N. i proekt. inst. Osnov. himia, **47**, 1978, p. 3.
6. JAI GOPOL JAIN Chem. Eng. World. **13**, 1978, nr. 3, p. 41.
7. PETEU, I. Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 2, p. 79.
8. ATUDOREI, C., BACANETE, E. şi MICLEA, P., Cercetarea, exploatarea şi valorificarea sării., Ed. tehnică, Bucureşti 19.
9. CONSTANTINESCU, A., Sarea. Ed. tehnică, 1981.
10. * * * Directivele Congresului al XII-lea al P.C.R. cu privire la dezvoltarea economico-socială a României în cincinalul 1981—1985 şi orientările de perspectivă pînă în 1990. Ed. politică, Bucureşti, 1979.
11. * * * Brevet R.D.G. 93.376, 20. oct. 1972
12. KADEN, H. şi VOLLARD, P. Chem. Teh. **27**, 1975, nr. 6, p. 356.
13. KONECZNY, H. XI. Mendeleevski siezd po obsci i prikl. himii, ref. 10, Ed. „Nauka", 1975.
14. * * * Brevet Japonia 5365297, 1976.
15. * * * Brevet Japonia 7865292, 1978.
16. * * * Brevet Franţa 2243147, 1978.
17. * * * Brevet Japonia 5421996, 1979.
18. * * * Brevet R. P. Polonă 101672, 1979.
19. POZIN, M. E., Tehnologhia mineralnîh solei, Goshimizdat, Moskva, 1965.
20. PETEU, I., şi DUMITRIU, N., Manufacture of soda, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.
21. * * * Ullmanns Enzyklopädie der technischen chemie, Schwarzenberg, 3, München,.
22. WINNACKER K. ş.a., Tehnologie minèrale, Edition Eyrolles, Paris, 1962.
23. * * * Brevet Japonia, 1511211, 1974.
24. * * * Brevet S.U.A., 2691569, 1954.
25. JOHNSTONE, M. F., Chem Eng. Prog. **44**, 1948, p. 657.
26. DROZIN, N. N., Jur. Prikl. Himii **22**, 1949, p. 475.
27. BOUSA, S., Przemysl chemyczny, **39**, 1959, p. 225—231.
28. * * * Brevet S.U.A., 3062616, 1960.
29. * * * Brevet S.U.A. 3062617, 1962.
30. * * * Brevet R.F.G. 1098920, 1961.
31. * * * Brevet Japonia 7331837, 1973.
32. PISCHINGER, E. şi KONECZNY, H., I.I.C., 1955, nr. 4, p. 28.
33. PISCHINGER, E., şi KONECZNY., H., Przemysl Chemiczny **54**, nr. 10, 1975 p. 393
34. KONECZNY, H., Przemysl Chemyczny **54**, nr. 1, 1975., p. 373.
35. * * * Brevet U.R.S.S. 223073, 1968.
36. * * * Brevet R.D.G. 929185, 1965.
37. OVECIKIN, F. K., Nauka, 1972.
38. CALISTRU, C. s.a Buletinul Inst. politehnic — Iaşi, **XXI**, fasc. 1—2, 1975.
39. * * * Brevet Japonia 52138477, 1976.
40. WALAWALKAR, B. R., Chem. Age India, **28**, nr. 1, 1977, p. 44.
41. * * * Brevet Japonia 4355, 1935.
42. ANDREEV, V. V., Zur. Neorg. Himii, nr. 4, 1959, p. 2384.
43. URAZOV, C. G., Zur. Neorg. Himii, nr. 2, 1957, p. 1094.
44. NIKOLAEV, L. A., Zur. Fiz. Himii 31, nr. 2, 1957., p. 200.
45. * * * Brevet S.U.A., 3206276, 1965.
46. * * * Brevet R. S. Cehoslovacă 101548, 1973.
47. * * * Brevet R. S. România 92089, 1977.
48. * * * Brevet R.F.G., 2927279, 1981.
49. * * * Brevet R. S. Cehoslovacă 172194, 1978.
50. * * * Brevet Japonia 53117693, 1977.
51. * * * Brevet Japonia 5442840, 1975.
52. * * * Brevet Japonia 79117693, 1974.
53. * * * Brevet Japonia 7451199, 1974.
54. KONECZNY, H., Przemysl chemiczny, **49**, nr. 10, 1970. p. 582.
55. IMAMURA, M., I.E.C., International Edition, **54**, nr. 2, 1962, p. 35.
56. * * * Brevet R.F.G., 1300913, 1973.
57. GRINIKO, I. D., N.I. proiekt. In-t osnov. Himii, Harkov, 1977.
58. * * * Brevet R. S. România 67243, 1978.
59. * * * Brevet R. S. România 67812, 1978.
60. CALISTRU, C. s.a., Rev. Chimie, **30**, nr. 5, 1979, p. 439.
61. * * * Brevet R. S. România 77673, 1981.
62. CALISTRU, C. s.a., Simpozion IITPIC, Bucureşti, mai 1980.
63. CALISTRU, C. s.a., Simpozion XX ani de la fabricarea sodei la C.P.S. Govora, Rm. Vîlcea, 1979.
64. CALISTRU, C. s.a., Buletinul Primului Congres naţional de chimie.
65. SZÉP, A., CALISTRU, C., şi IFRIM, L., Buletinul Inst. politehnic — Iaşi (în curs de apariţie).
66. SZÉP, AL., CALISTRU, C., LEONTE, C. şi IFRIM, L., Al II-lea Congres naţional de chimie, 7—10 sept., Bucureşti, 1981, (vol. I).
67. STRĂJESCU, M., s.a., Rev. Chim. **32**, nr. 7, 1981, p. 649.
68. * * * Brevet U.R.S.S., 386844. 1973.
69. * * * Brevet R. S. România 63824, 1978.
70. * * * Brevet R. S. România 59776, 1972.
71. * * * Brevet R. S. România 59717, 1973.
72. * * * Brevet R. S. România 54833, 1973.
73. * * * Brevet R. S. România 59631, 1975.
74. BELIAEV, I. K., şi TKACI, G. A., Trudi I-i i proekt. In-t Osnov himii, **40**, 1975, p. 59.
75. * * * Brevet R. S. România, 92290, 1977.
76. * * * Brevet R. S. România 63456, 1978.
77. * * * Brevet U.R.S.S. 165478, 1964.
78. * * * Brevet R. S. Cehoslovacă 172194, 1978.
79. * * * Brevet U.R.S.S., 46545, 1936.
80. ZUNKER, H. I., Erdöl Kohle, **15**, 1962, p. 723.
81. * * * Brevet R.F.G., 1217935, 1966.
82. * * * Brevet R. S. Cehoslovacă 126347, 1968.
83. * * * Brevet R.D.G. 82328, 1971.
84. * * * Brevet Japonia 74 110148, 1974.
85. * * * Brevet R.F.G. 2139924, 1972.

Intrat în redacţie: 14.I.1982

brevete

PRODUS DE DEGRESARE A ECHIPAMENTELOR ELECTRICE NAVALE

Brevet R.S.R. nr. 77116

Invenţia se referă la un procedeu de degresare a echipamentelor electrice navale, de substanţele care reduc rezistenţa de izolaţie (uleiuri, vaselină pentru rulmenţi, praf de cărbune etc.).

Produsul de degresare conform invenţiei este constituit din 50—90% în greutate hidrocarburi clorurate, alese dintre diclormetan, dicloretan, tricloretan, tricloretilenă şi tetracloretilenă, 9,5—30% în greutate petrol lampant şi 0,1—0,5 în greutate agenţi activi de suprafaţă cationici sau neionici, aleşi dintre clorurile de alchiltrimetilamoniu, dialchildimetilamoniu, benzilalchildimetilamoniu sau N-alchilpiridiniu, alcooli graşi polietoxilaţi şi alchilfenoli polietoxilaţi cu 4—10 mol. oxid de etilenă.

Prin aplicarea invenţiei se realizează produse de degresare care au următoarele avantaje:

— au o capacitate de degresare mai mare faţă de alte produse cunoscute;

— au acţiune anticorosivă prin pelicula protectoare pe care o formează agenţii activi de suprafaţă, pe suprafeţele metalice;

— au volatilitate mare, fără a fi însă inflamabili;

— nu au o acţiune de izolare (a izolaţiei electrice sau a emailului);

— prezintă toxicitate scăzută;

— prezintă stabilitate chimică în timp, putînd fi stocate pe o perioadă îndelungată.

Dosar Nr.: 95388 Int. Cl[2].: C23G
Data înregistrării: 12.10.1978 Titular: Combinatul petrochimic-Borzeşti, judeţul Neamţ
Data publicării: 30.07.1981

AURELIU LECA
MINODORA LECA

Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor.

III. Pierderi de presiune și transfer de căldură

C.Z.: 678.06:65.C83.1

Se prezintă datele experimentale obținute pe instalații de laborator și semiindustriale privind efectul poliacrilamidelor, ca aditivi polimerici, asupra pierderilor liniare și locale de presiune și asupra transferului de căldură. S-au obținut reduceri maxime ale pierderilor liniare de presiune de 66—68%, în comparație cu apa neadditivată, pentru concentrații ale aditivilor de 5—36 p.p.m. și regimuri de curgere Re = 16 000—145 000. S-a stabilit că pierderile locale de presiune sînt neafectate de prezența aditivului, cu excepția coturilor, la care efectul aditivului crește cu mărirea razei de curbură. În comparație cu apa neadditivată, transferul de căldură prin convecție monofazică s-a deteriorat considerabil în prezența aditivului. Datele prezentate pot servi la luarea unor decizii privind utilizarea aditivilor în aplicațiile industriale.

The experimental data obtained in laboratory and semiindustrial stands regarding the effect of polyacrylamides as polymeric additives on the linear and local pressure loss and on the heat transfer are presented. Maximum reductions of the linear pressure loss of 66—68% were obtained as compared with the nonadditivated water, for additives concentrations of 5—36 p.p.m. and the flowing regime Re = 16 000—145 000. It was established that the local pressure loss is not affected by the presence of additive, except for the bends, where the effect of the additive increases along with the increase of the radius of curvature. In comparison with the nonadditivated water, the heat transfer by monophasic convection substantially decreases in the presence of the additive. The data provided can help in making decisions regarding the use of additives in industrial applications.

В работе представлены полученные авторами экспериментальные данные на лабораторной и полупромышленной установках по изучению эффекта полиакриламидов как полимерных аддиттивов на линейные и локальные потери давления и теплопередаччу. Максимальное снижение линейных потерь давления, в 66—68%, по сравнению с неаддитивированной водой были достигнуты при концентрациях аддитивов порядка 5—36 ppм и режиме течения = 1600—145000. Было установлено, что локальные потери давления не зависят от присутствия аддитива, за исключеинем колен, где эффект аддитива растет с увеличением радиуса кривизны. По сравнению с неаддитивированной водой теплопередача монофазной конвекцией резко ухудшается в присутствии аддитива. Представленные данные могут служить при принятии решений о применении аддитивов в промышленности.

În lucrări anterioare [1, 2] au fost expuse elementele generale ale fenomenului Toms de reducere a pierderilor de presiune prin aditivarea lichidelor, date privind mecanismul procesului, principalele direcții de aplicare în practică, clasele și caracteristicile fizico-chimice ale polimerilor utilizați ca aditivi.

Dintre cele trei clase de aditivi încercate de autori pentru reducerea pierderilor de presiune, și anume: soluții foarte diluate de polimeri, soluții de coloizi de asociație, suspensii de materiale și particule fibroase, prima clasă s-a dovedit cea mai eficientă la concentrații foarte mici și cu cele mai largi posibilități de aplicare practică.

În continuare se prezintă rezultatele experimentale obținute de autori pentru micșorarea pierderilor de presiune la curgerea turbulentă a apei utilizînd ca aditivi poliacrilamide (PAA) de diferite sorturi, colagen și hidrolizat de colagen HO1. Poliacrilamidele testate și selecționate, cu mase moleculare de ordinul 10^6, au fost produse de I.C.P.A.O. Mediaș.

Dr. ing. AURELIU LECA, Institutul politehnic-București, Facultatea de energetică.
Dr. chim. MINODORA LECA, Institutul politehnic-București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Pierderi liniare de presiune

Una dintre instalațiile experimentale utilizate la determinarea acțiunii aditivilor și a influenței caracteristicilor acestora asupra coeficientului de frecare liniară f la curgerea apei prin conducte cu diferite diametre, executate din diverse materiale, este reprezentată în figura 1 [3].

Instalația este alcătuită dintr-un circuit închis cu un rezervor de nivel superior și unul inferior, diferența între nivelele libere ale apei fiind de 12,5 m; experimentele au fost executate la curgerea gravitațională a apei între cele două rezervoare, astfel încît a fost eliminată degradarea mecanică a aditivului produsă de pompele de circulație. Nivelul în rezervorul superior a fost menținut constant cu ajutorul unei butelii Boyle-Mariotte, iar în rezervorul inferior cu ajutorul unui zăvor hidraulic prevăzut după zona de testare. În acest fel s-a asigurat un debit gravitațional constant. Curgerea ascendentă a apei pentru recirculare s-a realizat cu ajutorul unei perne de aer comprimat în rezervorul inferior. Polimerul a fost introdus în instalație fie prin omogenizare în rezervorul superior, fie prin injectare, sub formă de soluție, în conducta de ieșire din rezervorul superior. Injectarea a fost făcută gravitațional, soluția de polimer cu o concentrație cunoscută fiind introdusă în prealabil într-un cilindru calibrat prevăzut cu un ventil de control.

Zona de încercare a fost alcătuită dintr-un număr de patru tronsoane — A, B, C, D — reprezentînd țevi legate în paralel, racordate la un colector de intrare și unul de ieșire. Dintre acestea, trei țevi au fost din oțel cu diametrele de 25, 53 și respectiv 83 mm, iar o țeavă din PVC cu diametrul de 83 mm.

Debitul de lichid a fost măsurat volumetric în rezervorul superior cu ajutorul unei sticle de nivel gradate, iar pierderile liniare de presiune pe tronsoanele drepte cu lungimea de 5 m au fost determinate cu manometre diferențiale cu mercur sau tetraclorură de carbon (pentru aceeași diferență de presiune manometrele cu tetraclorură de carbon au diferența între coloane de 21 de ori mai mare decît manometrele cu mercur).

Programul de măsurători experimentale a cuprins un număr de 240 determinări, dintre care 55 măsurători pentru apă fără aditiv, 145 măsurători pentru studiul comportării aditivului Medasol 7 530 (PAA), 17 măsurători folosind ca aditiv colagenul și 23 măsurători cu aditiv hidrolizat de colagen HO1. Determinările au fost făcute la curgerea turbulentă a apei în intervalul de variație a criteriului Reynolds Re = 50 000—145 000. O parte din rezultatele experimentale semnificative sînt prezentate în diagramele din figurile 2, 3 și 4.

Determinările experimentale au pus în evidență următoarele:

a) Utilizarea ca aditiv a poliacrilamidei tip Medasol 7 530 sub formă de pulbere la concentrații în apă de pînă la 30 p.p.m. a condus la reduceri ale coeficientului de frecare liniară de pînă la $\Delta f/f = 65—67\%$. Valorile obținute sînt comparabile cu rezultatele raportate în literatura de specialitate, respectiv reduceri maxime ale pierderilor liniare de presiune de circa 70% pentru concentrații de ordinul 50 p.p.m. [4—6].

b) În cazul instalațiilor metalice cu un grad avansat de coroziune, introducerea aditivului în apă prin dizolvare în întregul volum nu s-a apreciat ca metodă recomandabilă, deoarece aditivul produce floculareа ruginii (de regulă în zonele fără circulație a fluidului, rezervoare, colectoare etc.) și disponibilitatea pentru procesul de reducere a pierderilor de presiune scade considerabil. În aceste condiții se recomandă introducerea aditivului în apă prin injectare direct în sistemul de conducte, cînd fenomenul semnalat practic nu a fost sesizat.

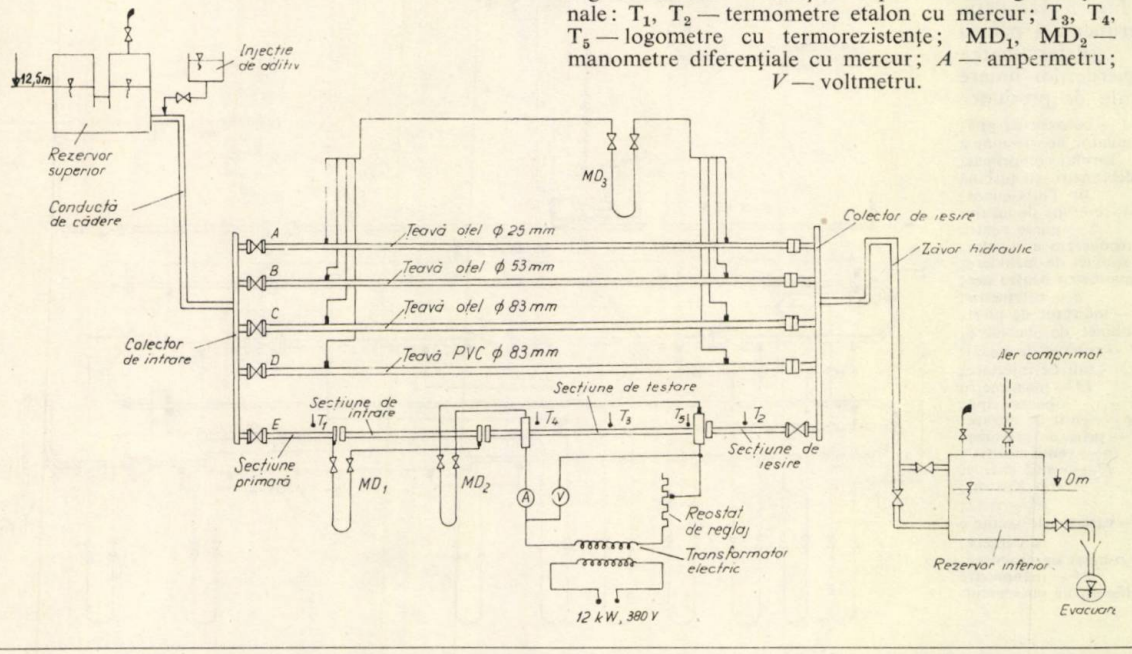


Fig. 1. Schema instalației experimentale gravitaționale: T_1, T_2 — termometre etalon cu mercur; T_3, T_4, T_5 — logometre cu termorezistențe; MD_1, MD_2 — manometre diferențiale cu mercur; A — ampermetru; V — voltmetru.

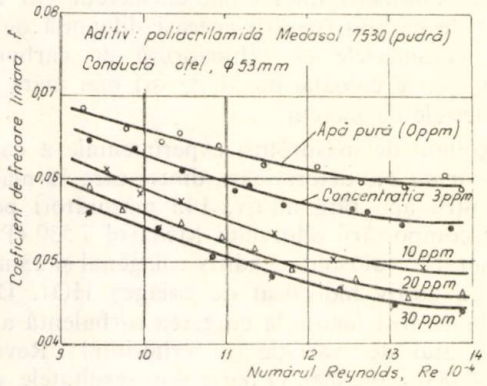


Fig. 2. Variația coeficientului de frecare liniară f într-o conductă din oțel, folosind ca aditiv poliacrilamida Medasol 7530 sub formă de pulbere.

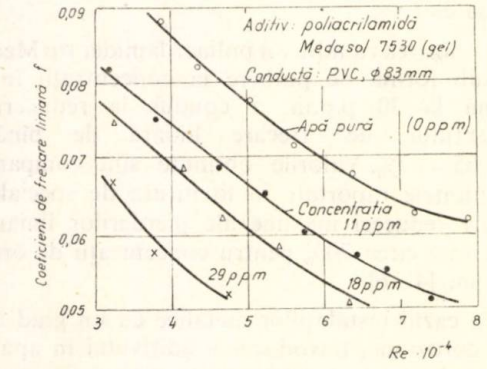


Fig. 3. Variația coeficientului de frecare liniară f într-o conductă de PVC folosind ca aditiv PAA Medasol 7530 sub formă de gel.

c) Încercarea aditivului tip Medasol 7 530 livra sub formă de gel, cu concentrația în polimer de 48,5% în întregul volum de apă (în instalația curățată

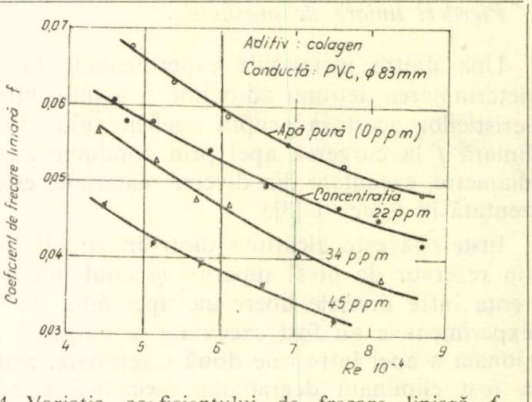


Fig. 4. Variația coeficientului de frecare liniară f într-o conductă de PVC folosind ca aditiv colagenul.

mecanic de produsele de coroziune), a avut o eficiență $\Delta f/f = 20—25\%$ la concentrații de 20—30 p.p.m., din cauza dizolvării incomplete a polimerului (rămîn porțiuni de gel dispersate în apă).

d) S-a observat că eficiența aditivului Medasol 7 530 este mai ridicată la țevile metalice decît la cele din materiale plastice (PVC).

e) Încercarea aditivului Medasol 7 530 gel pentru reducerea pierderilor de presiune la apă conținînd inhibitor de coroziune (ICAR, cu concentrația de 100 p.p.m.) a arătat că efectul aditivului se menține, înregistrîndu-se însă o micșorare a eficienței cu 5—10% în comparație cu apa aditivată dar neconținînd inhibitor de coroziune. Această micșorare se atribuie creșterii concentrației ionilor pozitivi datorită prezenței inhibitorului de coroziune, ceea ce produce micșorarea dimensiunii ghemurilor macromoleculare și coborîrea eficienței poliacrilamidei anionice.

f) Folosirea ca aditiv a colagenului a condus la reduceri $\Delta f/f = 7\%$ pentru concentrații de 10 p.p.m.

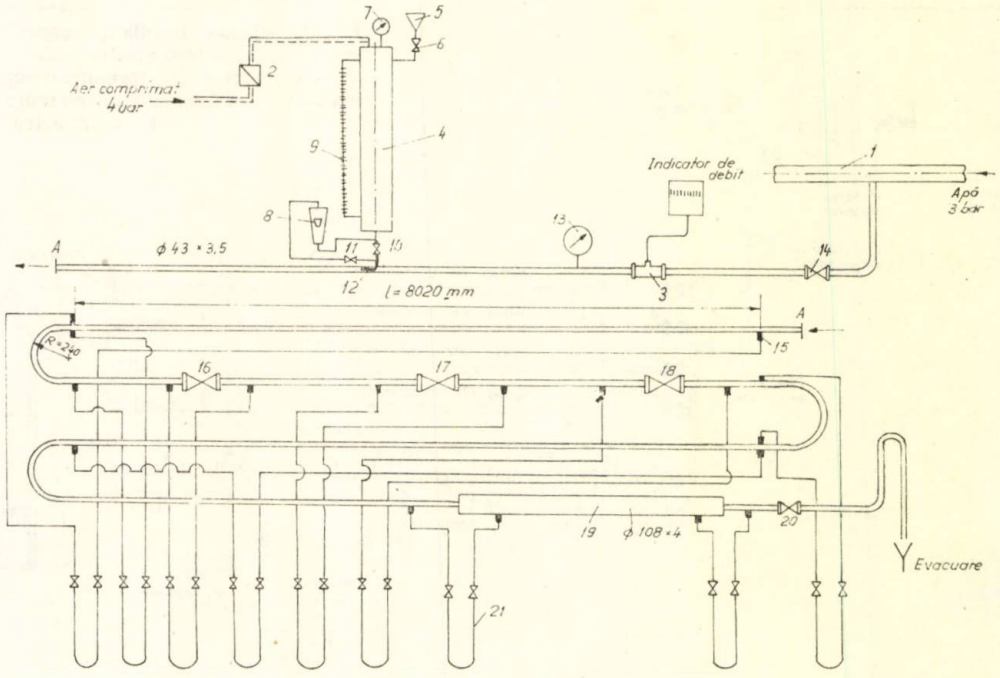


Fig. 5. Instalație experimentală pentru determinarea pierderilor liniare și locale de presiune:
1 — colector de apă;
2 — regulator de presiune a aerului comprimat;
3 — debitmetru cu turbină tip Turboquant;
4 — rezervor de aditiv;
5 — pîlnie pentru introducerea aditivului;
6 — robinet de închidere;
7 — manometru pentru aer;
8 — rotametru;
9 — indicator de nivel;
10 — robinet de închidere;
11 — robinet de reglaj;
12 — tub de injectare;
13 — manometru pentru apă;
14 — ventil de intrare;
15 — prize de presiune;
16 — ventil normal;
17 — ventil înclinat (tip Koswa);
18 — vană;
19 — variație de secțiune la curgere;
20 — robinet de evacuare;
21 — manometre diferențiale cu mercur.

la țevi metalice și la valori maxime $\Delta f/f = 39—48\%$ pentru concentrații de pînă la 46 p.p.m. la țeava din PVC.

g) Hidrolizatul de colagen HO1 s-a dovedit ineficient în reducerea pierderilor de presiune datorită masei moleculare prea mici.

În figura 5 se prezintă schema unei alte instalații experimentale utilizată pentru determinarea efectului cantitativ al diverșilor parametri asupra procesului de reducere a pierderilor de presiune în rezistențele hidraulice liniare și locale [3].

Instalația se compune dintr-un racord la rețeaua de apă industrială (cu presiunea de 3 bar), sistemul de injectare a aditivului și tronsoanele de măsură. Introducerea aditivului în apă s-a făcut dintr-un rezervor cilindric vertical, cu ajutorul aerului comprimat cu presiunea de 4 bar; debitul aditivului a fost măsurat cu ajutorul unui rotametru. Injectarea aditivului s-a făcut în două moduri: prin patru orificii, în peretele țevii de apă, dispuse după două diametre perpendiculare și printr-o țeavă interioară perforată concentrică cu conducta de apă.

Tronsoanele de măsură au cuprins succesiv două porțiuni drepte de țeavă din oțel cu diametrele 43/36 mm și lungimea de 8 020 mm fiecare, un cot cu raza de curbură $R = 6{,}5$ Dn, trei armături de închidere (un ventil normal, un ventil înclinat și o vană), două variații de secțiune de curgere (mărire și reducere bruscă de secțiune cu diametrele 100 și 36 mm).

Pierderile de presiune au fost măsurate cu manometre diferențiale cu mercur, iar debitul de apă cu un debitmetru cu turbină tip Turboquant. Pentru măsurarea debitului de aditiv injectat, la care a fost necesară o mai mare exactitate de măsurare, s-a utilizat un rotametru de precizie.

Cu instalația experimentală din figura 5 au fost efectuate 461 de determinări, dintre care 56 determinări pentru apă fără aditivi, iar 375 determinări pentru apă cu aditivi cu diferite concentrații și regimuri de curgere. Aditivul testat a fost poliacrilamida Medasol RPC cu concentrația în apă cuprinsă între 5 și 40 p.p.m., regimul de curgere variind în intervalul $Re = 5\,000—85\,000$.

Pentru calculul pierderilor liniare de presiune la curgerea apei cu aditiv Medasol RPC s-a obținut pentru coeficientul de frecare liniară f relația lui Altșul modificată în forma:

$$f = f(\mathrm{Re},\ \varepsilon,\ c) = 0{,}11\left(\varepsilon + \frac{68}{\mathrm{Re}}\right)^{0{,}25} g(c)\ ,$$

în care:

$$\varepsilon = k/d; \qquad g(c) = 1 - 1{,}3512\cdot 10^{-2}c + 1{,}5282\cdot 10^{-4}c^2,$$

unde Re este criteriul Reynolds; ε — rugozitatea relativă a conductei; k — rugozitatea absolută a peretelui conductei, mm; d — diametrul interior al conductei, mm; c — concentrația aditivului, p.p.m. Relația menționată aproximează 85% din datele experimentale cu o abatere maximă de $\pm$ 9%.

Încercările efectuate pe o instalație reală de stingere a incendiilor racordată la un hidrant printr-un furtun cauciucat cu lungimea de 85 m și diametrul de 63 mm au arătat că se poate obține, la o concentrație a aditivului de 10—15 p.p.m., în comparație cu apa neaditivată, o micșorare a pierderilor de presiune cu circa 35% pentru același debit de apă, respectiv o creștere cu aproximativ 25% a debitului de apă la aceeași putere de pompare și o mărire cu circa 60% a distanței de acțiune a jetului pentru aceeași pierdere de presiune ca și apa neaditivată.

Pierderi locale de presiune

Pentru a stabili efectul aditivilor asupra pierderilor locale de presiune cu ajutorul instalației din figura 5 s-au efectuat determinări experimentale asupra mai multor tipuri de rezistențe locale: ventil drept, ventil înclinat (Koswa), vană — la diverse grade de deschidere, coturi de diverse raze de curbură, mărire și reducere bruscă de secțiune de curgere. Aditivul folosit a fost poliacrilamida Medasol RPC cu concentrația în apă cuprinsă între 5 și 50 p.p.m.

Coeficientul de pierderi locale de presiune ς s-a constatat că nu a variat cu concentrația aditivului pentru aceste rezistențe locale, în comparație cu apa fără aditiv. Ca urmare, se apreciază că pierderile locale de presiune nu sînt influențate de prezența aditivului, concluzie în bună concordanță cu rezultatele altor cercetători asupra acestei probleme. Ineficiența aditivului se poate explica prin turbulența sporită în zona rezistenței hidraulice locale, cînd structura stratului limită este nestabilizată, iar macromoleculele aditivului sînt neorientate în secțiunea transversală de curgere [5].

O excepție de la concluzia generală o constituie comportarea coturilor, la care pierderile de presiune sînt influențate de prezența aditivului. Acesta este cu atît mai eficient cu cît raza de curbură a cotului este mai mare, respectiv cu cît structura curgerii în cot este mai apropiată de structura curgerii în conducta dreaptă.

Transfer de căldură

Cu ajutorul tronsonului E din figura 1 au fost efectuate studii comparative de pierderi liniare de presiune și transfer de căldură cu și fără aditivi polimerici. Determinările experimentale s-au făcut pe o secțiune de măsură alcătuită din trei părți: secțiunea de intrare, folosită pentru determinarea debitului de apă neaditivată, secțiunea de încercare și secțiunea de uniformizare de ieșire. Secțiunile menționate au fost executate din țeavă de oțel inoxidabil cu diametrele 12×1 mm. Pierderile de presiune și fluxul termic transferat lichidului au fost determinate pe secțiunea de testare care, în acest scop, a fost încălzită electric cu ajutorul unui transformator monofazat de curent alternativ cu putere reglabilă. Cele trei secțiuni au fost izolate termic, astfel încît pierderea de căldură în mediul ambiant a reprezentat mai puțin de 0,3% din puterea instalației electrice de încălzire.

Toate măsurătorile privind pierderile de presiune și transferul de căldură au fost făcute pentru curgerea

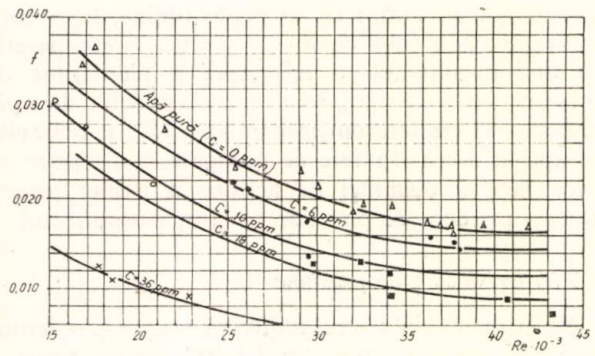


Fig. 6. Variația coeficientului de frecare liniară f în funcție de criteriul Reynolds Re și de concentrația aditivului c.

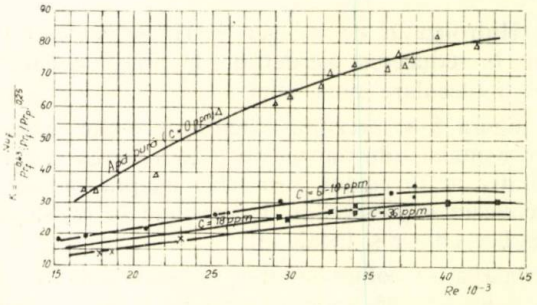


Fig. 7. Variația modulului de transfer de căldură K în funcție de criteriul Reynolds Re și de concentrația aditivului c.

turbulentă complet dezvoltată prin secțiunea de testare. Pentru aceasta, pe secțiunea de intrare s-a realizat lungimea hidrodinamică și termică de intrare, ceea ce a permis stabilizarea profilului vitezei și temperaturii. Pe lungimea porțiunii de ieșire s-a evitat apariția perturbațiilor pe porțiunea finală a secțiunii de măsură.

Debitul de lichid a fost măsurat volumetric în rezervorul superior al instalației din figura 1, iar pierderile de presiune determinate cu manometre diferențiale cu tetraclorură de carbon. Temperaturile fluidului au fost determinate la intrarea și ieșirea din secțiunea de măsură cu termometre etalon cu mercur, cu bulbul imersat direct în fluid; temperatura peretelui țevii a fost măsurată în trei puncte la exteriorul țevii logometrice cu termorezistențe.

În figura 6 se prezintă variația coeficientului de frecare liniară f, iar în figura 7 variația modulului de transfer de căldură K, ambele mărimi în funcție de criteriul Reynolds și concentrația aditivului. Au fost efectuate 15 determinări pentru apă fără aditiv și 19 determinări pentru apă cu aditiv Medasol 7 530 cu concentrația cuprinsă între 5 și 36 p.p.m.; viteza apei a variat între 1 și 4 m/s, rezultînd valori pentru criteriul Reynolds între 16 000 și 45 000.

Modulul de transfer de căldură între perete și fluid a fost definit prin relația [7]:

$$K = \frac{\mathrm{Nu}_f}{\mathrm{Pr}_f^{0,43}\left(\mathrm{Pr}_f/\mathrm{Pr}_p\right)^{0,25}},$$

în care Nu_f este criteriul Nusselt la temperatura medie a fluidului, iar Pr_f și Pr_p — criteriul Prandtl la temperatura medie a fluidului, respectiv a peretelui.

Atît coeficientul de frecare cît și modulul de transfer de căldură pentru apă cu aditiv au înregistrat reduceri maxime de 66—68% în comparație cu apa pură. Reducerea coeficientului de frecare are valori maxime raportate de 65—70% [6], corespunzînd unui efect de saturație a acțiunii polimerului, care se realizează pentru PAA la o concentrație de 30—50 p.p.m.

Măsurătorile experimentale efectuate au arătat că atît pierderea de presiune, cît și transferul de căldură sînt puternic afectate de prezența aditivului polimeric, coeficientul de frecare și coeficientul de convecție (modulul de transfer de căldură) fiind considerabil reduse în comparație cu apa neaditivată.

Acest proces este atribuit acțiunii polimerului de reducere a transferului turbulent de masă, impuls și energie, de micșorare a fluctuațiilor turbulente lîngă perete. În apa cu aditiv structura stratului limită se modifică: difuzivitatea turbulentă a impulsului și, ca rezultat, difuzivitatea turbulentă a transferului de energie au valori sensibil mai scăzute decît pentru apa pură, astfel încît stratul laminar (vîscos) de lîngă perete crește mult în grosime.

Concluzii

Datele experimentale obținute pe instalații de laborator și semindustriale arată că, folosind ca aditivi poliacrilamide hidrolizate preparate în țară, se obțin reduceri maxime ale pierderilor liniare de presiune de 66—68% la concentrații pînă la 36 p.p.m. și regimuri de curgere Re = 16 000...145000. Reducerile obținute cu colagen ajung la 48% pentru concentrații de 40 p.p.m. Modulul de transfer de căldură între perete și fluid s-a redus cu 58—67% pentru concentrații de poliacrilamidă de 6—36 p.p.m. și numere Reynolds cuprinse între 15 000 și 45 000.

Bibliografie

1. LECA, A., LECA, M. și IONESCU, D., Rev. Chim., **32**, nr. 10, 1981, p. 982.
2. LECA, M. și LECA, A., Rev. Chim., 33,, nr. 1, 1982, p. 31.
3. LECA, A., IONESCU, D., LECA, M., CHIUJDEA, C. și NAE, B., ,,Reducerea pierderilor de presiune la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor'', Institutul politehnic, București, 1979—1980.
4. LUMLEY, J. L., J. Polymer Sci., Macromol. Rev., 7, 1973, p. 263.
5. WHITE, A. și HEMMINGS, J. A. G., ,,Drag Reduction by Additives. Review and Bibliography'', BHRA Fluid Engng. Cranfield, Bedford, England, 1976.
6. HOYT, J. W., Second Int. Conf. Drag Reduction (Cambridge), 1977, lucrarea A1.
7. LECA, A., HUBERT, I. și LECA, M., Rev. Roum. Sci. Techn.-Electrotechn. et Energ., **26**, nr. 2, 1981, p. 305.
8. DEBRULE, P. M. și SABERSKY, R. H., Int. J. Heat Mass Transfer, **17**, nr. 5, 1974, p. 529.

Intrat în redacție: 23.XI.1982

MIHAI V. POPA
VIOREL BRÎNZOI

Rezistența la coroziune și la fisurare a unor oțeluri inoxidabile austenitice în medii apoase și neapoase

C.Z.: 620.193:669.14.018.8

Lucrarea tratează rezistența la coroziune și la fisurare a unor oțeluri inoxidabile austenitice de mare rezistență mecanică, în soluții de HCl și alcooli inferiori. Prin studiul influenței polarizărilor electrochimice asupra fracturării acestor oțeluri, se face o apreciere asupra procesului de coroziune fisurantă sub tensiune (CST) în mediu de HCl. S-a studiat, de asemenea, influența concentrației de HCl, a conținutului de apă, a temperaturii și a lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolilor inferiori asupra susceptibilității acestor oțeluri la coroziune și la CST. Reducerea susceptibilității la coroziune și la CST s-a studiat cu ajutorul unor inhibitori organici.

The resistence to corrosion and the crevice resistence of some austenitic stainless steels having a high mechanical resistence was studied in solutions of HCl and low alcohols. By studying the influence of the electrochemical polarizations on the fracturing of these steels an evaluation is made of the process of crevice corrosion under tension (CST) in HCl medium. The influence of the HCl concentration, of the water content, of the temperature and of the length of the low alcohols hydrocarbon chain on the susceptibility of these steels being subjected to corrosion and to CST was studied. The reduction of susceptibility to corrosion and to CST was investigated by means of some organic inhibitors.

Работа описывает стойкость к коррозии и растрескиванию некоторых нержавеющих аустенитовых сталей большой механической прочности в растворах HCl и низших спиртов. Изучение влияния электрохимической поляризации на разрыв этих сталей дало возможность оценивать процесс трещинообразующей корозии под нагрузкой КСТ в среде HC. Изучалось также влияние концентрации HC, содержания воды, температуры и длины углеводородной цепи низших спиртов на чувствительность этих сталей к коррозии и. Понижение чувствительности к коррозии и было изучено с помощью органических ингибиторов.

Coroziunea fisurantă sub tensiune (CST), ca și coroziunea în pitting, constituie una dintre formele cele mai periculoase, avîndu-se în vedere distrugerea pe care o provoacă materialelor metalice folosite la confecționarea utilajelor industriale. Acest proces se manifestă prin decarburizare internă și fisurare intergranulară sau transgranulară, însoțită de o reducere a proprietăților de rezistență mecanică și, în final, de fracturarea mecanică a materialelor în zona fisurilor. Din acest punct de vedere, este necesară cunoașterea procesului de coroziune și de CST al materialelor metalice supuse coroziunii mediului. În acest sens, mediile ce conțin HCl sînt medii specifice care produc fisurarea și, în final, fracturarea oțelurilor supuse la CST. O serie de studii [1—4] s-au ocupat de producerea acestui fenomen în cazul unor aliaje de titan [5] sau al unor oțeluri inoxidabile [3]. Studiul influenței polarizărilor electrochimice asupra procesului de CST al materialelor metalice poate furniza date aspra mecanismului acestui proces. Astfel, pe baza acestor studii, materialele metalice pot fi clasificate în sensibile catodic sau sensibile anodic la CST, în acord cu faptul că susceptibilitatea la fracturare a materialului metalic crește datorită efectului polarizării catodice și, respectiv, al polarizării anodice.

Avîndu-se în vedere studiile lui Bhatt și Phelps [6], în lucrare au fost efectuate determinări pe baza dezvoltării metodei electrochimice de studiu al CST, inițiată de Suzuki și colaboratorii [7, 8] și prezentată într-o lucrare anterioară [9]. Aceste studii au fost comparate cu încercările efectuate pe aceleași oțeluri prin metoda convențională de determinare a timpului de fracturare.

Dr. chim. MIHAI V. POPA, ICECHIM, Centrul de chimie fizică — București.
Dr. chim. VIOREL BRÎNZOI, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

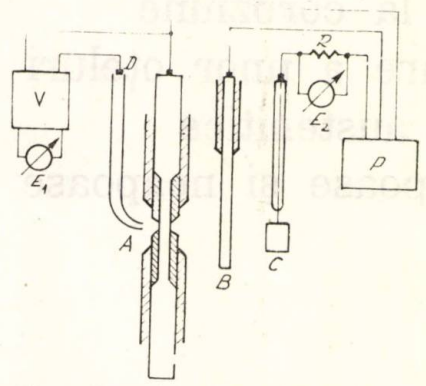


Fig. 1. Montajul electric folosit în metoda electrochimică de studiu a CST:
A — microelectrod tensionat mecanic; *B* — macroelectrod netensionat; *C* — contraelectrod de platină; *D* — electrod saturat de calomel (ESC); *R* — rezistență; E_1 și E_2 — înregistratoare; *V* — voltmetru electronic; *P* — potențiostat.

Dezvoltarea industriei chimice și petrochimice, progresele înregistrate în tehnologia intermediarilor, apariția unor noi produse, precum și rezolvarea problemelor ridicate de conversia energiei au creat noi probleme legate de coroziune, și anume deteriorarea materialelor metalice sub influența solvenților organici agresivi.

Procesele de coroziune în solvenți organici conduc nu numai la o deteriorare a proprietăților mecanice ale materialelor metalice, ci și la decolorări și modificări nedorite ale solventului. Deoarece solvenții organici, în cele mai multe cazuri, sînt toxici și inflamabili, exigențele în ceea ce privește rezistența la coroziune a materialelor metalice utilizate sînt foarte mari.

Studiile efectuate în ultimii ani au arătat că pierderile datorate coroziunii sînt cu mult mai costisitoare decît toate activitățile necesare pentru prevenirea acestora. În acest sens, rezultă că acțiunea de cercetare și combatere a coroziunii, alegerea unui material metalic adecvat procesului tehnologic și mai rezistent la mediul corosiv respectiv se impun cu atît mai mult astăzi, cînd industria este în continuă dezvoltare și are nevoie de cantități din ce în ce mai mari de metal și de alte materiale de construcție, cînd procesele tehnologice se produc la viteze și temperaturi mai ridicate, iar rezervele de metal sînt costisitoare și limitate.

Scopul lucrării îl constituie studiul comportării la coroziune și al combaterii coroziunii unor oțeluri inoxidabile austenitice în soluții apoase de HCl și în soluții organice de alcooli inferiori, avîndu-se în vedere că aceste materiale se folosesc la construcția instalațiilor din industria coloranților și a medicamentelor, a utilajelor din industria petrochimică și extractivă, precum și a instalațiilor de obținere, de manipulare și de transport al acestor soluții.

Partea experimentală

Pentru determinări s-au întrebuințat oțeluri inoxidabile austenitice de mare rezistență mecanică, a căror compoziție, structură și rezistență mecanică la rupere (σ_r) este redată în tabelul 1. Epruvetele de oțel folosite în determinările de CST au avut formă cilindrică cu diametrul de 3 mm, și au fost filetate la ambele capete pentru a putea fi prinse în aparatul de tensionare tip Unisteel-Distington. Înaintea fiecărei determinări, epruvetele metalice supuse studiului CST au fost șlefuite mecanic pe hîrtie metalografică pînă la granulația 800, apoi au fost degresate în benzen, timp de 5 min. și spălate cu acetonă.

Tensionarea epruvetelor supuse studiului CST s-a efectuat la o sarcină constantă de 25,05 kgf/mm² sau de 45,00 kgf/mm², sub o tensiune unidirecțională.

Metoda electrochimică de studiu al CST este bazată pe faptul că viteza de dizolvare, care însoțește propagarea fisurii, poate fi măsurată într-un montaj potențiostatic, conform figurii 1, cu un microelectrod tensionat mecanic și un macroelectrod netensionat, ambele confecționate din materialul metalic de studiat. Microelectrodul (*A*) este menținut la un potențial de zero volți, față de macroelectrodul netensionat (*B*), cu ajutorul potențiostatului. Ca un rezultat, potențialul primului electrod (*A*) a fost obligat să urmeze variația naturală în potențial a celui de-al doilea electrod (*B*), care a fost măsurat și înregistrat simultan, față de electrodul saturat de calomel (ESC).

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ, STRUCTURA ȘI REZISTENȚA LA RUPERE (σ_r) A OȚELURILOR STUDIATE

Tip de oțel	Compoziție chimică, %								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti
W.1.4541	0,090	1,25	0,50	0,031	0,015	17,24	10,45	—	0,59
W.1.4571	0,045	1,86	0,62	0,040	0,024	17,30	10,65	2,15	0,25
W.1.4301	0,040	1,06	0,74	0,025	0,007	17,38	9,69	—	—
W.1.4306	0,046	0,92	0,63	0,027	0,009	17,35	9,31	—	—

	Structură *	σ_r, kgf/mm²
W.1.4541	Austenită cu macle și carbonitruri de titan puține, dispersate.	60,90
W.1.4571	Austenită cu macle și carbonitruri de titan, mari, dispersate.	56,50
W.1.4301	Austenită, carburi fine în rețea la limitele grăunților.	61,00
W.1.4306	Austenită cu macle, carburi fine, puține în rețea	62,40

* Analiza metalografică s-a executat la un microscop optic de fabricație Reichert. Probele au fost atacate cu o soluție de 10% acid oxalic.

Curentul de dizolvare a microelectrodului care însoţeşte propagarea fisurii a fost, de asemenea, măsurat, prin potenţiostat, şi înregistrat pe un înregistrator de curent. Iniţierea fisurii, înregistrează pe curba de curent de dizolvare—timp, ca timp de iniţiere (T_i), începe atunci cînd valoarea curentului de dizolvare începe să crească. În procesul de propagare a fisurii, curentul de dizolvare creşte continuu, determinînd în acest fel valoarea timpului de propagare (t_p), şi cauzează în final fracturarea metalică, înregistrată ca un maxim pe curba curent—timp, prin timpul de fracturare (t_f). Prin aplicarea unor polarizări anodice sau catodice, microelectrodul poate fi făcut, pe rînd, cînd anod cînd catod, putîndu-se astfel studia influenţa polarizării asupra timpului de fracturare a reţelei metalice studiate.

Raportul dintre suprafaţa macroelectrodului şi cea a microelectrodului a fost de 90:1. Astfel de încercări au fost făcute într-o celulă de sticlă cu încălzire electrică exterioară, în soluţii de HCl 18 şi 28%, soluţii preparate cu reactivi chimic puri şi apă dublu distilată. Temperatura în celulă a fost menţinută la 75 ± 1°C, sub influenţa diverselor polarizări catodice sau anodice aplicate probelor de oţel inoxidabil studiate.

Încercările de CST în medii neapoase s-au efectuat prin metoda convenţională de determinare a timpului de fracturare în alcool metilic, etilic, propilic şi butilic, pe probe de oţel tensionate mecanic la 45,00 kgf/mm², în aceeaşi celulă de sticlă a aparatului de tensionat Unisteel-Distington.

Soluţiile anhidre de alcool s-au preparat plecînd de la alcooli de puritate p.a., care au fost distilaţi pe compuşi organo-magnezieni. Distilatul a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer, pentru a se testa dacă alcoolul obţinut este anhidru. Alcoolul anhidru a fost saturat cu HCl gaz, pentru a se obţine diverse concentraţii de HCl (prin diluare cu alcool anhidru care nu conţinea HCl), concentraţii determinate prin titrare cu NaOH proaspăt preparat, în prezenţă de fenolftaleină [10]. Au fost astfel preparate soluţii de alcool + xN HCl (x = 0,01; 0,1; 0,5; 1; 1,5; 2). Soluţiile de alcool + xNHCl + y% H_2O (y = 0,5; 1; 1,5; 2,5; 3; 5; 10; 15) au fost obţinute prin adăugarea concentraţiilor de apă necesare la soluţia anhidră de alcool + xNHCl. S-au făcut, de asemenea, determinări de reducere a susceptibilităţii la coroziune sau la fracturare a oţelurilor în mediul de alcool + xN HCl + 0,5% inhibitor organic (uree, tiouree, anilină, hexametilenimină, şi ACOR-H — substanţă cationică cu lanţ hidrocarbonat naftenic conţinînd C_{14}—C_{18} şi două grupări cu azot).

Determinările în mediile de alcooli inferiori s-au efectuat la temperaturile de 25, 35, 45 şi 55 ± 1°C, atît în încercările de rezistenţă la CST (determinări în mediu aerat), cît şi în cele pe probe netensionate (determinări în mediu dezaerat cu argon). Pentru acest din urmă caz, încercările au fost efectuate pe oţel inoxidabil austenitic W. 1.4541, prin metoda pierderii în greutate şi prin cea a trasării curbelor de polarizare, metoda potenţiostatică. Determinările efectuate prin metoda potenţiostatică au fost făcute prin variaţia potenţialului în trepte de 20 mV/min.

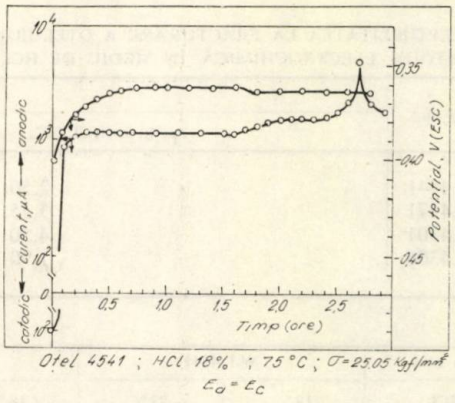


Fig. 2. Aspectul curbelor curent de dizolvare — timp şi potenţial — timp obţinut prin metoda electrochimică de studiu al CST a oţelului W.1.4541, în HCl 18%, la 75°C şi 25,05 kgf/mm² (determinări $E_a = E_c$).

Pentru micşorarea rezistenţei ohmice, generată de conductibilitatea redusă a solvenţilor organici, s-a folosit o celulă de sticlă cu un singur compartiment, în care electrodul de lucru situat în centrul celulei este înconjurat de un electrod auxiliar, format dintr-o plasă de platină. Această aşezare a electrozilor crea în timpul polarizărilor anodice şi catodice un cîmp electric uniform şi intens. Tot pentru reducerea la maximum a căderii ohmice de potenţial, legătura între compartimentul celulei şi electrodul de referinţă (ESC) s-a făcut printr-un capilar Haber-Luggin, iar soluţia a fost agitată continuu prin barbotare cu argon. Se menţionează că, înaintea fiecărei determinări, electrodul a fost polisat mecanic cu hîrtie abrazivă de diferite granulaţii, pînă la luciu oglindă, degresat apoi în benzen şi spălat cu acetonă, uscat şi apoi introdus în soluţia de cercetat, care a fost deja dezaerată cu argon timp de o oră. Pentru îndepărtarea urmelor de oxid de pe suprafaţa electrodului, acesta a fost prepolarizat catodic la un curent de 4—5 mA, timp de 30 min.

În toate experimentările efectuate, polarizarea electrochimică a fost pornită după aproximativ 30 min de la prepolarizarea electrodului de lucru în electrolit, pentru a permite stabilizarea potenţialului mixt. Înregistrarea curbelor de polarizare s-a făcut pornindu-se întotdeauna de la potenţialul mixt. Pentru fiecare soluţie s-au făcut mai multe determinări, pînă cînd s-a obţinut o bună reproductibilitate a rezultatelor.

Rezultate obţinute şi discuţii

1. *Determinări în soluţii apoase de HCl (rezistenţă la CST)*

Astfel de determinări s-au efectuat pe oţelurile inoxidabile austenitice menţionate, atît prin metoda convenţională de determinare a timpului de fracturare, cît şi prin metoda electrochimică de studiu al CST în soluţii de HCl 18 şi 20%, la tensionări mecanice de 25,05 kgf/mm² şi la temperatura de 75°C. Deoarece aspectul curbelor curent de dizolvare—timp şi potenţial—timp, înregistrate simultan

Tabelul 2

SUSCEPTIBILITATEA LA FRACTURARE A OȚELURILOR SUPUSE LA CST STUDIATE PRIN METODA CONVENȚIONALĂ ȘI PRIN METODA ELECTROCHIMICĂ. ÎN MEDIU DE HCl, LA 75°C ȘI LA TENSIONARE MECANICĂ A PROBELOR DE 25,05 kgf/mm².

Tip de oțel	Metoda convențională	
	$\bar{t}_f$, h, în HCl 18%	$\bar{t}_f$, h, în HCl 28%
W.1.4541	2,50	1,00
W.1.4571	3,35	1,35
W.1.4301	4,50	1,50
W.1.4306	1,90	0,80

Metodă electrochimică

Tip oțel	W.1. 4541		W.1. 4571		W.1. 4301		W.1. 4306	
HCl	18%	28%	18%	28%	18%	28%	18%	28%
t_f, h	2,70	1,55	4,50	2,01	5,10	2,30	2,03	1,30
t_i, h	1,60	0,95	3,25	1,33	3,50	1,45	1,05	0,86
t_p, h	1,10	0,60	1,25	0,68	1,60	0,85	0,98	0,44
$E_{cr,i}$, V	—0,362	—0,385	—0,320	—0,348	—0,342	—0,370	—0,380	—0,405
$E_{cr,p}$, V	—0,364	—0,385	—0,323	—0,348	—0,345	—0,370	—0,384	—0,405

t_f este valoarea medie a timpului de fracturare.

Tabelul 3

VALORILE EXPERIMENTALE OBȚINUTE PENTRU OȚELURILE STUDIATE SUB INFLUENȚA POLARIZĂRILOR CATODICE SAU ANODICE ÎN SOLUȚIE DE HCl 28%, LA 75°C ȘI LA TENSIONĂRI ALE PROBELOR DE 25,05 kgf/mm²

Oțel	Timp, h	Polarizare catodică, mV					Polarizare anodică, mV				
		50	100	150	200	250	100	150	200	250	300
4541	t_f	2,04	1,25	0,85	0,53	0,40	0,82	0,60	0,50	0,44	0,41
	t_i	1,10	0,75	0,60	0,45	0,35	0,66	0,54	0,48	0,44	0,41
	t_p	0,94	0,50	0,25	0,08	0,05	0,16	0,06	0,02	0	0
4571	t_f	2,63	1,90	1,45	1,15	1,00	1,35	1,15	1,01	0,95	0,92
	t_i	1,50	1,30	1,15	1,00	0,90	1,12	1,04	0,98	0,95	0,92
	t_p	1,13	0,60	0,30	0,15	0,10	0,23	0,11	0,03	0	0
4301	t_f	2,80	2,12	1,70	1,32	1,10	1,50	1,25	1,10	1,00	0,95
	t_i	1,60	1,40	1,22	1,08	0,95	1,20	1,10	1,03	0,98	0,95
	t_p	1,20	0,72	0,48	0,24	0,15	0,30	0,15	0,07	0,02	0
4306	t_f	1,68	0,97	0,68	0,45	0,35	0,72	0,56	0,46	0,40	0,38
	t_i	1,01	0,72	0,53	0,40	0,32	0,60	0,51	0,45	0,40	0,30
	t_p	0,67	0,25	0,15	0,05	0,03	0,12	0,05	0,01	0	0

în astfel de determinări, este asemănător pentru toate oțelurile studiate, se prezintă în figura 2 aspectul unor astfel de curbe obținute în cazul oțelului W.1.4541 în soluție de HCl 18%, cînd microanodul tensionat la 25,05 kgf/mm² a fost menținut la zero volți față de macrocatod, conform schemei din figura 1 (determinări la $E_a = E_c$). Rezultatele experimentale obținute din aceste determinări, cît și din determinarea timpului de fracturare obținut prin metoda convențională, sînt prezentate în tabelul 2. În tabel sînt date valorile timpului de fracturare (t_f), timpului de inițiere (t_i) sau propagare (t_p) cît și ale potențialelor critice de inițiere ($E_{cr,i}$) sau propagare ($E_{cr,p}$) corespunzătoare acestora din curbele potențial—timp. După cum se observă din datele prezentate, atît din metoda convențională, cît și din cea electrochimică de studiu al CST, susceptibilitatea oțelurilor studiate în aceleași condiții de mediu (temperatură și concentrație) și de tensiune mecanică, la coroziune fisurantă urmează variația:

1 W.1.4301 < W.1.4571 < W.1.4541 < W.1.4306

Această variație este valabilă atît pentru t_f, cît și pentru t_i și t_p.

Deoarece studiul influenței polarizărilor electrochimice asupra rezistenței la fracturare a oțelurilor poate furniza date cu privire la mecanismul CST, au fost efectuate încercări în soluție de 28% HCl, la 75°C și 25,05 kgf/mm², sub influența polarizărilor catodice de 100, 150, 200, 250, 300 mV și a polarizărilor anodice de, respectiv, 50, 100, 150, 200, 250 mV. Valorile experimentale obținute din curbele de dizolvare — timp sub influența polarizărilor electrochimice sînt redate în tabelul 3, iar variația t_f — polarizare electrochimică — este redată în figura 3.

Pe baza acestor experimentări, se poate observa că polarizările anodice reduc valorile t_f, t_i și t_p în

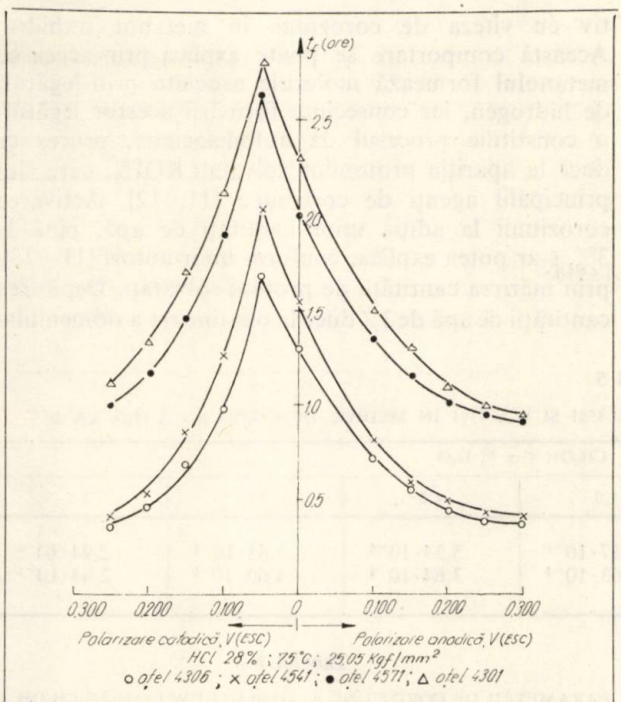


Fig. 3. Variația timp de fracturare — polarizare electrochimică pe oțelurile studiate în HCl 28%, la 75°C și 25,05 kgf/mm².

raport cu cele obținute în determinările $E_a = E_c$ (polarizarea „*O*" arătată în fig. 2 și tabelul 2). De asemenea, se observă că polarizarea catodică reduce valorile t_f, t_i și t_p în raport cu cazul „*O*" (tabelul 2), dar numai cînd acesta a fost mai mare de 50 mV. Deci, se poate spune că polarizările catodice mai mici de 50 mV duc la o protecție electrochimică a oțelurilor studiate în HCl 28%. Polarizările anodice ridicate (250 și 300 mV) conduc la o rapidă fracturare a probei de oțel supuse la CST, fracturare ce apare odată cu inițierea fisurii ($t_p = O$).

Din aspectul curbelor obținute în figura 3, comparată cu studiile de același fel obținute de B h a t t și P h e l p s [6], se poate spune că procesul de coroziune al acestor oțeluri în HCl 28%, în absența polarizării, este sub control mixt, anodic și catodic. Adică, procesul de fracturare este rezultatul procesului mixt de dizolvare anodică și de fragilizare prin hidrogen. Trebuie menționat, conform aspectului curbelor din figura 3, că efectul dizolvării anodice este mult mai important decît procesul catodic de fragilizare prin hidrogen în procesul total de fracturare a acestor oțeluri. Aceasta explică, pe de o parte, diferența dintre valorile t_f obținute prin metoda convențională, în care procesul de fracturare a fost lăsat să decurgă liber, și valorile t_f obținute prin metoda electrochimică la încercări $E_a = E_c$. În acest din urmă caz, componentul catodic din procesul de fracturare a mărit valoarea t_f, protejînd oțelul într-o mică măsură contra CST. Pe de altă parte, aceasta se explică prin faptul că, la valori joase, polarizarea anodică accelerează fracturarea oțelurilor studiate, în timp ce aceleași polarizări catodice joase protejează oțelul contra CST.

1. *Determinări în soluții neapoase*

a. Rezistența la coroziune determinată din trasarea curbelor de polarizare și din pierderea în greutate

Determinările de rezistență la coroziune s-au efectuat pe oțelurile W.1.4541 și W.1.4301, urmărindu-se influența temperaturii, a urmelor de apă, a concentrației de HCl, a lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolului și a inhibitorilor asupra acesteia.

Influența temperaturii asupra vitezei de coroziune a oțelului s-a studiat pe oțelul W.1.4541, urmărindu-se curbele de polarizare obținute prin metoda potențiostatică, în soluție anhidră de CH_3OH + 1N HCl, la temperaturile de 20, 35, 45 și 55°C, (fig. 4). Rezultatele experimentale, redate în tabelul 4, au arătat o creștere pronunțată a curentului de coroziune (i_{cor}) odată cu mărirea temperaturii mediului corosiv. Din panta dreptei log $i_{cor} - 1/T$ s-a determinat valoarea energiei aparente de activare a procesului corosiv, 7622 cal/mol, ceea ce dovedește că treapta determinantă de viteză în procesul corosiv

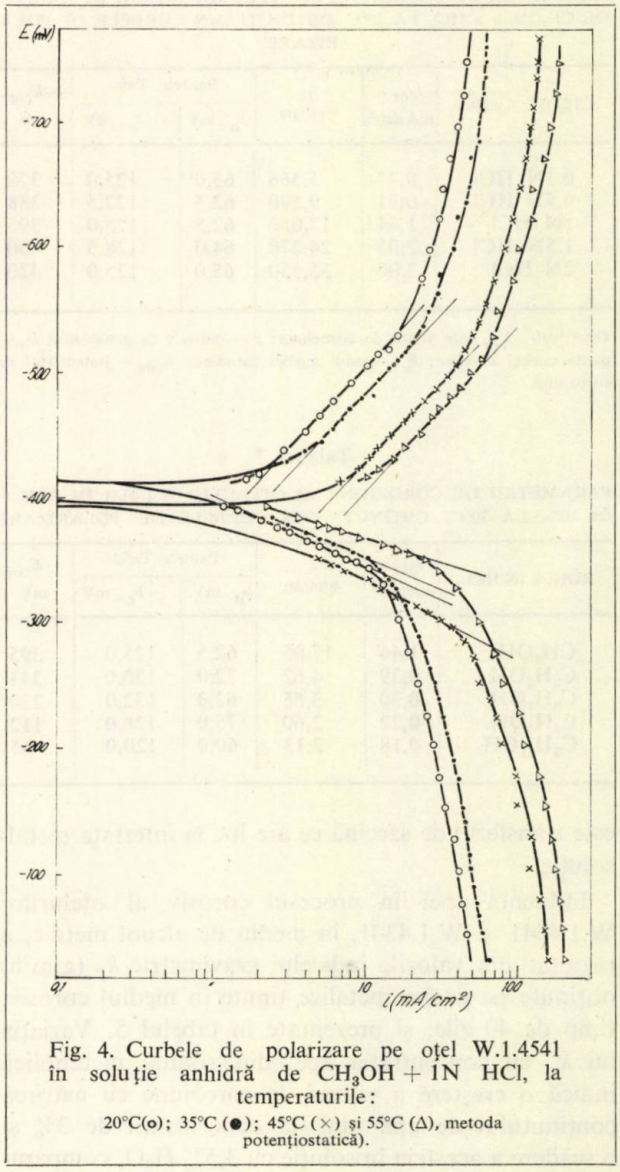


Fig. 4. Curbele de polarizare pe oțel W.1.4541 în soluție anhidră de CH_3OH + 1N HCl, la temperaturile:
20°C(o); 35°C (●); 45°C (×) și 55°C (Δ), metoda potențiostatică).

Tabelul 4

VALORILE VITEZEI DE COROZIUNE A OȚELULUI W.I. 4541 ÎN SOLUȚIE DE CH_3OH + IN HCl LA DIVERSE TEMPERATURI

Temp., °C	i_{cor}, mA/cm²
20	1,44
35	1,90
45	3,10
55	5,80

tiv cu viteza de coroziune în metanol anhidru. Această comportare se poate explica prin aceea că metanolul formează molecule asociate prin legături de hidrogen, iar consecința formării acestor legături o constituie procesul de autodisociație, proces ce duce la apariția protonilor solvatați ROH_2^+, care sînt principalii agenți de coroziune [11, 12]. Activarea coroziunii la adiția unor cantități de apă, pînă la 3%, s-ar putea explica, conform unor autori [11—13], prin mărirea cantității de protoni solvatați. Depășirea cantității de apă de 3% duce la o extindere a domeniului

Tabelul 5

VALORILE INDICELUI GRAVIMETRIC k_g (g/m²h) AL OȚELULUI W.I.4541 ȘI W.I. 4301 ÎN MEDIUL DE $CH_3OH + x\ \%\ H_2O$, LA 20°C

Tip oțel	$CH_3OH + x\ \%\ H_2O$					
	anhidru	0,5	1,0	1,5	3,0	3,5
W.I.4541	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$5,34 \cdot 10^{-4}$	$5,61 \cdot 10^{-4}$	$2,94 \cdot 10^{-4}$
W.I.4301	$0,4 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,63 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$

Tabelul 6

PARAMETRII DE COROZIUNE AI OȚELULUI W.I.4541 ÎN SOLUȚIE DE $CH_3OH + x$ HCl, LA 20°C, OBȚINUȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE

$CH_3OH + x$ HCl	i_{cor}, mA/cm²	p, mm/an	Pantele Tafel		$-E_{cor}$, mV
			b_a, mV	$-b_c$, mV	
0,1N HCl	0,47	5,566	65,0	125,0	370
0,5N HCl	0,81	9,590	62,5	122,5	388
1N HCl	1,44	17,050	62,5	125,0	395
1,5N HCl	2,05	24,270	64,0	128,5	400
2N HCl	3,00	35,530	65,0	125,0	420

Observații: i_{cor} este viteza de coroziune; p — indicele de penetrație; b_a — panta curbei anodice; b_c — panta curbei catodice; E_{cor} — potențialul de coroziune.

Tabelul 7

PARAMETRII DE COROZIUNE AI OȚELULUI W.I.4541 ÎN ROH + IN HCl, LA 20°C, OBȚINUȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE

ROH + IN HCl	i_{cor}, mA/cm²	p, mm/an	Pantele Tafel		$-E_{cor}$, mV
			b_a, mV.	$-b_c$, mV	
CH_3OH	1,44	17,05	62,5	125,0	395
C_2H_5OH	0,39	4,62	72,0	130,0	343
C_3H_7OH	0,30	3,55	62,0	132,0	220
C_4H_9OH	0,22	2,60	75,0	128,0	112
$C_5H_{11}OH$	0,18	2,13	60,0	120,0	65

este transferul de sarcină ce are loc la interfața metal-soluție.

Influența apei în procesul corosiv al oțelurilor W.I.4541 și W.I.4301, în mediu de alcool metilic, a rezultat din valorile indicelui gravimetric k_g (g/m²h) obținute pe probe metalice ținute în mediul corosiv, timp de 40 zile, și prezentate în tabelul 5. Variația lui k_g cu concentrația apei din soluția metanolică indică o creștere a vitezei de coroziune cu mărirea conținutului de apă pînă la concentrații de 3% și o scădere a acesteia în soluție cu 3,5% H_2O, compara-

Tabelul 8

PARAMETRII DE COROZIUNE AI OȚELULUI W.I.4541 ÎN CH_3OH + 1N HCl + 0,5% INHIBITOR ORGANIC, LA 20°C, OBȚINUȚI DIN CURBELE DE POLARIZARE

Inhibitor	i_{cor}, mA/cm²	Pantele Tafel		p, mm/an	k_g, g/m²h	Eficiență, %
		b_a, mV	$-b_c$, mV			
Uree	0,30	65,0	120,0	3,55	3,16	79,16
Tiouree	0,26	75,0	118,5	3,10	2,74	82,00
Anilină	0,46	72,0	122,5	5,45	4,85	68,00
ACOR-H	0,12	67,5	135,0	1,42	1,26	92,00
Hexametilen-imină	0,22	60,0	138,0	2,60	2,32	85,00

pasiv, prin faptul că există o cantitate de oxigen suficientă pentru stabilizarea filmului pasiv pe oțel.

Influența concentrației de HCl în mediul de CH_3OH și a lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolului, în mediul de ROH + 1N HCl, s-a efectuat pe oțelul W.I.4541 la 20°C, prin trasarea curbelor de polarizare, rezultatele experimentale fiind redate în tabelele 6 și respectiv 7. Datele tabelului 6 au fost comparate cu cele obținute în încercările efectuate în mediu de CH_3OH + 1N HCl în prezența a diverși inhibitori organici, spre a determina eficiența acestora în reducerea coroziunii oțelului W. 1.4541. Aceste rezultate sînt prezentate în tabelul 8. După cum se observă din datele tabelelor 6, 7 și 8, se constată o creștere a vitezei de coroziune a oțelului W. 1.4541 cu mărirea concentrației de HCl din mediu, o scădere a vitezei de coroziune odată cu creșterea lanțului hidrocarbonat al alcoolului în mediu de ROH + 1N HCl și următoarea ordine a eficienței inhibitorilor încercați:

ACOR—H > hexametilenimină > tiouree > uree > anilină.

Se observă că cel mai eficient inhibitor este ACOR—H, adsorbit pe suprafața metalică, cu formarea unui film protector ce împiedică reacția între metal și mediul corosiv.

Tabelul 9

SUSCEPTIBILITATEA LA CST ÎN MEDIU NEAPOS A OȚELURILOR W.1.4541 ȘI W.1.4306 TENSIONATE LA 45 kgf/mm², ÎN DIVERSE CONDIȚII [VALORILE t_f (h)]

Tip oțel	CH_3OH + 0,5 N HCl			
	25°C	35°C	45°C	55°C
W.1.4541	49,90	33,50	23,60	16,40
W.1.4306	17,80	14,00	11,05	10,00
	CH_3OH + 0,5N HCl + x%H_2O (t = 25°C)			
	2,5 %	5 %	10 %	15 %
W.1.4541	183,20	286,20	397,87	485,00
	CH_3OH + HCl (t = 25°C)			
	0,01N HCl	0,1N HCl	0,5N HCl	1N HCl
W.1.4541	1500,00	203,25	49,90	34,25
W.1.4306	90,50	32,70	17,80	15,00
	ROH + 0,5 N HCl (t = 25°C)			
	CH_3OH	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH
W.1.4541	49,90	64,40	70,70	144,25

Tabelul 10

VALORILE t_f (h) ȘI EFICIENȚA INHIBITORILOR PE OȚELURILE W.1.4541 ȘI W.1.4306 TENSIONATE LA 45 kgf/mm² ÎN MEDIUL DE CH_3OH + 0,5N HCl + 0,5% INHIBITOR (t = 25°C)

Inhibitor	Tip oțel	t_f, h	t_f^i/t_f^0
ACOR-42	W.1.4541	96,10	1,925
	W.1.4306	47,35	2,660
Anilină	W.1.4541	85,40	1,711
	W.1.4306	38,30	2,151
Tiouree	W.1.4541	70,00	1,400
	W.1.4306	28,50	1,601

b. Determinarea susceptibilității la CST a oțelurilor studiate prin metoda convențională

Determinările s-au efectuat pe oțelurile W.1.4541 și W.1.4306, tensionate la 45 kgf/mm², urmărindu-se variația timpului de fracturare cu concentrația de HCl, cu temperatura, cu conținutul de apă și cu lungimea lanțului hidrocarbonat al alcoolilor, conform tabelului 9. După cum se observă din datele prezentate, la fel ca în cazul determinărilor de rezistență la coroziune obținute prin metoda potențiostatică și prezentate anterior, rezistența la fracturare a oțelurilor studiate a indicat o micșorare a timpului de fracturare cu mărirea temperaturii, o micșorare a timpului de fracturare cu creșterea concentrației de HCl din mediu, o creștere a timpului de fracturare cu mărirea lanțului hidrocarbonat al alcoolului sau cu creșterea conținutului de apă din mediu.

S-a studiat, de asemenea, posibilitatea reducerii susceptibilității la CST cu ajutorul inhibitorilor organici, pe cazul tot al oțelurilor W.1.4541 și W.1.4306. Rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 10, alături de eficiența acestor inhibitori, dată în tabel prin raportul timp de fracturare în prezența inhibitorului/timp de fracturare în absența acestuia din mediu (t_f^i/t_f^0). După cum se observă din acest tabel, eficiența inhibitorilor încercați este următoarea: ACOR-42 > anilină > tiouree. De menționat că inhibitorul ACOR-42 este tot o amină alifatică, la fel ca și ACOR—H folosit în încercările potențiostatice.

Concluzii

Studiul rezistenței la coroziune și la fisurare a unor oțeluri inoxidabile austenitice a scos în evidență următoarele:

1. În medii apoase (soluții de HCl):

— rezistența la fracturare scade cu creșterea concentrației de HCl ordinea susceptibilității la CST, funcție de tipurile de oțel, fiind: W.1.4301 < < W.1.4571 < W.1.4541 < W.1.4306;

— fracturarea oțelurilor este rezultatul unui proces mixt de dizolvare anodică și de fragilizare prin hidrogen, primul proces avînd un aport mai substanțial în procesul total de fracturare, iar cel de-al doilea avînd un rol protector la valori mici ale polarizărilor catodice.

2. În medii neapoase (soluții de alcooli inferiori):

— creșterea temperaturii sau/și a concentrației de HCl din mediu măresc susceptibilitatea la coroziune și la fracturare a oțelurilor în alcooli inferiori;

— creșterea conținutului de apă pînă la 3% H_2O în metanol duce la o mărirea a vitezei de coroziune, iar peste 3,5% H_2O, atît coroziunea, cît și fracturarea este redusă datorită stabilizării filmului pasiv format pe oțel;

— viteza de coroziune și susceptibilitatea la fracturare scade cu creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolului în ordinea: alcool metilic > etilic > > propilic > butilic > amilic;

— rezistența la coroziune și la fracturare a oțelurilor studiate poate fi mărită prin adaosul de inhibitori organici, cel mai eficient din aceștia fiind produsele tip ACOR (amine alifatice).

Bibliografie

1. NIELSEN, N. A., Corrosion. **27**, 1971, p. 173.
2. BIANCHI, G., MAZZA, F., TORCHIO, S., „Conf. on the Theory of Stress Corrosion Cracking", NATO Science Comitee, Ericeira, Portugal, Corrosion Sci., 1971.
3. BIANCHI, G., MAZZA, F., TORCHIO, S., „5th Intern. Congress on Metallic Corrosion", NACE, Houston. 1974. p. 380.
4. HANEY, E. G., FUGASSI, P., CHRISTNER, D., Corrosion., **28**, 1972, p. 17.
5. CHEN, C. M., KIRKPATRICK, H. B., Corrosion. **30**, 1974, p. 218.
6. BHATT, H. J., PHELPS, F. H., „3rd Intern. Congress on Metallic Corrosion, Moscow, 1966.
7. SUZUKI, T., KITAMURA, Y., Corrosion. **28**, 1972, p. 1.
8. SUZUKI, T., YAMABE, M., KITAMURA, Y., Corrosion. **29**, 1973, p. 70.
9. RADOVICI, O., POPA, M. V., Corrosion. **37**, 1981, p. 443.
10. BRÎNZOI, V., Buletin Inst. politehnic-Bucureşti, seria chimie-metalurgie XL, 1978, p. 21.
11. Mc. CAFFERTY, E., HACKERMAN, N., J. Electrochem. Soc., **119**, 1972, p. 146.
12. Mc. CAFFERTY, E., HACKERMAN, N., J. Electrochem. Soc. **119**, 1972, p. 999.
13. HURLEN, T., Acta Chem. Scand., **14**, 1960, p. 1533.

Intrat în redacție: 7.V.1982

ALEXANDRU DUCA
ADRIANA BÎRSĂNESCU
EUGENIA DONIGA
MINODOR COJOCARU

Determinarea grupelor alcoxi (R—O—R')

C.Z. 543.257.1 : 547.854.1

Sînt prezentate variante originale de determinare a grupărilor alcoxi prin analiza soluțiilor obținute în urma descompunerii moleculei, distilării și absorbției cantitative a iodurii de alchil în piridină. Iodura de alchil-piridiniu formată se poate determina potențiometric — în varinate directe și de titrare — sau conductometric. Se discută rezultatele obținute comparativ cu cele ale variantelor existente.

Original methods for quantitative determination of the alkoxi groups are given. The solution obtained at the molecular decomposition, distillation and quantitative absorption of the alkyl iodide in pyridine has been analysed potentiometrically and conductometrically. The results obtained were compared with those obtained by conventional methods.

Излагаются оригинальные способы определения алкокси-группировок анализом растворов, полученных в результате разложения молекулы, дистилляции и количественной абсорбции иодистого алкила в пиридине. Образующийся иодистый алкил-пиридиния можно дозировать потенциометрически — в прямом варианте и титрованием — или кондуктометрически. Полученные результаты сопоставляются с результатами существующих вариантов.

Grupările alcoxi sînt componente structurale frecvent întîlnite în substanțele chimice sau biologice, identificarea și dozarea lor fiind o etapă importantă în caracterizarea acestora.

În general, metodele de dozare a grupărilor R—O—R' (R' = CH_3, C_2H_5 etc.) se împart în două clase mari:

A. Metode de dozare fără descompunerea moleculei, metode care se bazează pe proprietățile fizico-chimice ale grupei alcoxi în moleculă, proprietăți exprimate curent prin spectrul în IR. În literatura de specialitate se specifică că vibrațiile de valență C—O—C ale eterilor alifatici se situează în regiunile 940 cm^{-1} și 1 070—1 050 cm^{-1}, iar cele corespunzătoare eterilor nesaturați și aromatici în domeniul de frecvențe 1 020—1 075 cm^{-1} și 1 200—1 280 cm^{-1}.

B. Dozarea grupărilor alcoxi, după prealabila descompunere a moleculei, distilarea și absorbția cantitativă a iodurii de alchil corespunzătoare. Reacția de descompunere se realizează în prezența acidului iodhidric:

$$R-O-R' \xrightarrow{2HI} RI + R'I + H_2O \qquad (1)$$

Metoda a fost mult experimentată și în literatură sînt menționate numeroase variante de lucru originale, fie prin aparatură (formă și dimensiune), fie prin absorbanții utilizați [1—22].

Prof. dr. doc. ALEXANDRU DUCA, chim. ADRIANA BÎRSĂNESCU și ing. EUGENIA DONIGA, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Ing. MINODOR COJOCARU, Întreprinderea de antibiotice-Iași.

Referindu-se numai la influența absorbantului, autorii remarcă următoarele trei posibilități:

a. În varianta iodometrică [3—13], RI se absoarbe într-o soluție de acetat de sodiu în acid acetic glacial, la care s-au adăugat cîteva picături de brom. Au loc reacțiile:

$$RI + Br_2 \leftrightarrows R-Br + IBr \qquad (2)$$

$$IBr + 2Br_2 + 3H_2O \leftrightarrows HIO_3 + 5HBr \qquad (3)$$

Acidul bromhidric rezultat în reacția (3) este neutralizat de acetatul de sodiu, iar excesul de brom este distrus cu acid formic. Prin adăugare de acid iodhidric, acidul iodic este redus la iod, care se titrează cu tiosulfat de sodiu:

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O \qquad (4)$$

$$3I_2 + 6Na_2S_2O_3 = 6NaI + 3Na_2S_4O_6 \qquad (5)$$

Un mol de iodură de alchil corespunde la șase moli echivalenți de iod, ceea ce face ca metoda să fie foarte precisă și să se preteze și la dozarea unor cantități mici de substanță (30—50 mg). Metoda dă rezultate bune și în cazurile în care grupele metil sau etil sînt legate de azot sau de sulf.

b. RI distilată poate fi absorbită în piridină:

$$RI + C_5H_5N \rightarrow [C_5H_5N-R]^+I^- \qquad (6)$$

Iodura de alchil piridiniu astfel formată și acidul iodhidric antrenat alături de RI în timpul distilării

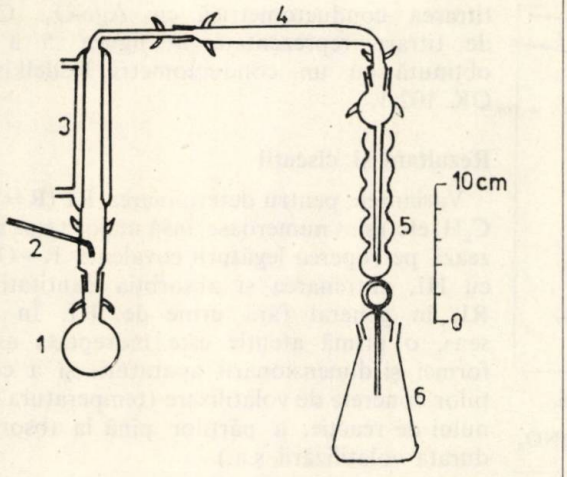


Fig. 1. Aparat pentru microdozarea grupelor alcoxi.

se pot doza printr-o titrare diferențiată cu hidroxid de tetrabutilamoniu, în soluție de benzen-metanol [4].

c. RI formată poate fi antrenată cu ajutorul unui curent de aer peste un catalizator de platină la 750°C [14]. În acest mod substanța se oxidează la CO_2, H_2O și I_2. Bioxidul de carbon este reținut pe natron-azbest, iar iodul pe o placă de argint încălzită la 200—350°C. Din valoarea raportului $CO_2—I_2$ se poate deduce dacă radicalul alchil este metil sau etil. Rezultatele obținute sînt foarte precise.

Partea experimentală

1. *Aparatura utilizată și pregătirea probelor.*

După o serie de încercări autorii s-au oprit asupra unui aparat menționat în metoda Zeissel-Vieböck modificată [8] (fig. 1).

Tubul de legătură (4) este umplut cu ascarit (strat de aproximativ 9 cm lungime, avînd spre capete vată de sticlă) care servește pentru purificarea iodurii de alchil volatile (și în special pentru reținerea urmelor de acid iodhidric).

Substanța cîntărită (2—6 mg) într-un tub de cîntărire se introduce în vasul de reacție (1) și i se adaugă 0,1 g fenol. Dacă este necesar se încălzește pînă la dizolvarea probei (vasul (1) fiind închis cu dop). La amestecul răcit se adaugă 1,2 g KI și 2 ml H_3PO_4. Se montează refrigerentul (3) al cărui șlif este uns cu H_3PO_4. La determinarea grupelor metoxi și etoxi prin refrigerent circulă un curent de apă. În vasul de culegere (6) prevăzut cu tubul de barbotare se introduc 12—13 ml piridină și se montează apoi și cealaltă parte a instalației. Balonul de reacție (1) se încălzește pe baie de aer sau glicerină la 195—200°C timp de 1—1,5 h trecîndu-se prin amestecul de reacție un curent de azot uscat (prin tubul 2) cu o viteză de 14—15 ml/min. Fără a opri barbotarea, conținutul din vasul (6) se transvazează într-un flacon cotat de 25 ml, se spală cu aproximativ 10 ml apă vasul și barbotorul și se adaugă peste soluția de piridină; se aduce la semn și se omogenizează.

O atenție deosebită s-a acordat reținerii acidului iodhidric în coloana refrigerentului (3) și în stratul de ascarit (4).

Pentru o bună reproductibilitate, după fiecare determinare aparatura se spală și se usucă perfect. De asemenea, gazul de antrenare (în acest caz azotul) se trece peste o coloană de silicagel, pentru a fi perfect uscat.

2. *Rezultate experimentale*

Cercetările efectuate s-au axat pe dozarea grupărilor metoxi. O primă problemă ce s-a impus atenției a fost aceea a absorbției și disocierii cantitative a iodurii de metil în piridină. Studiile potențiometrice și conductometrice realizate pe probe-etalon de CH_3I, comparativ cu iodură de potasiu, au dus la concluzia că ionizarea este cantitativă pentru concentrații în piridină mai mari de 30%.

Rezultatele acestor încercări au sugerat și o variantă potențiometrică de determinare a conținutului de piridină în apă. Dacă la titrarea unei soluții apoase de KI $5 \cdot 10^{-3}$ saltul de potențial, $\Delta E = 650$ mV, pentru aceeași concentrație a iodurii de potasiu, în piridină 50%, saltul de potențial a fost numai de 225 mV, ceea ce înseamnă o diferență de potențial de 4,25 mV/0,5% Py.

La determinarea conținutului de iodură de metil în piridină s-au folosit metode potențiometrice — în variante directe și de titrare — și metode conductometrice.

a. *Determinarea potențiometrică directă a* $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$.

S-a folosit drept electrod-indicator un electrod-membrană I^--selectiv (tip Radelkis și tip LCA Cluj-Napoca) și un electrod-saturat de calomel drept electrod de referință. S-a lucrat cu soluții de CH_3I în 50% piridină, în domeniul de concentrații $5 \cdot 10^{-2}$—$5 \cdot 10^{-7}$N. Curba de etalonare (fig. 2) prezintă liniaritate în domeniul de concentrație $5 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-5}$ N (18,24 mg — 0,1824 mg/25 ml) cu o diferență de potențial, $\Delta E = 50—55$ mV/decadă.

b. *Titrarea potențiometrică a* $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ cu $AgNO_3$.

Rezultate bune și foarte bune se obțin la titrarea potențiometrică a CH_3I cu $AgNO_3$. Se menționează

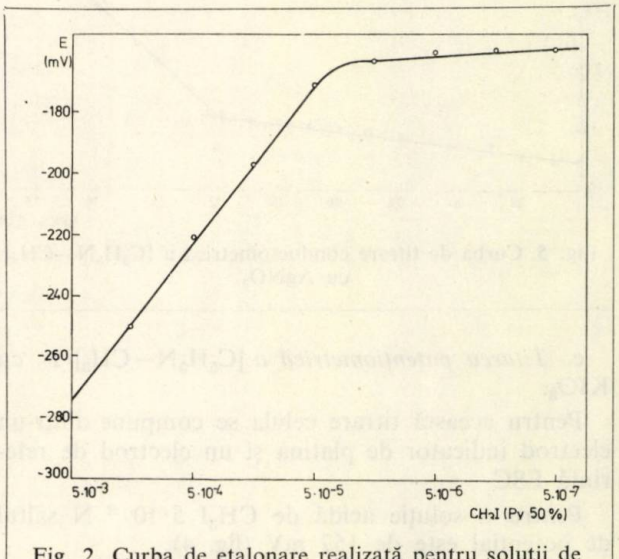


Fig. 2. Curba de etalonare realizată pentru soluții de $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ (în piridină 50%).

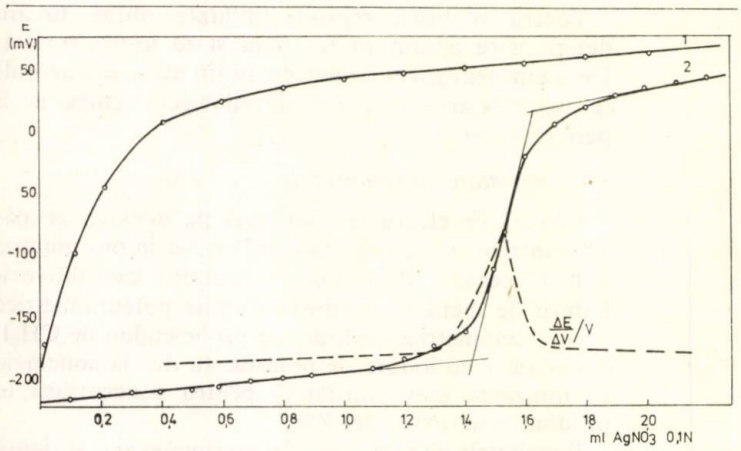


Fig. 3. Curba de titrare potențiometrică a $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ cu $AgNO_3$

că iodura de metil a fost absorbită în 12—13 ml piridină, după care s-a diluat într-un flacon de 25 ml cu apă distilată. A rezultat o soluție de $[CH_3Py]^+I^-$ cu concentrația de $5 \cdot 10^{-3}$N în piridină 50%. Titrarea a fost urmărită potențiometric într-o celulă formată dintr-un electrod indicator I^--selectiv sau Ag^--selectiv și un electrod de referință ESC. Saltul de potențial a fost, în ambele cazuri de 225 mV **(fig. 3).**

În figura 3 sînt prezentate comparativ două curbe de titrare potențiometrică, obținute la titrarea amestecului rezultat la analiza unei substanțe ce nu conține grupăr metoxi (1) și respectiv în cazul unei substanțe care conține grupări metoxi sau etoxi (2).

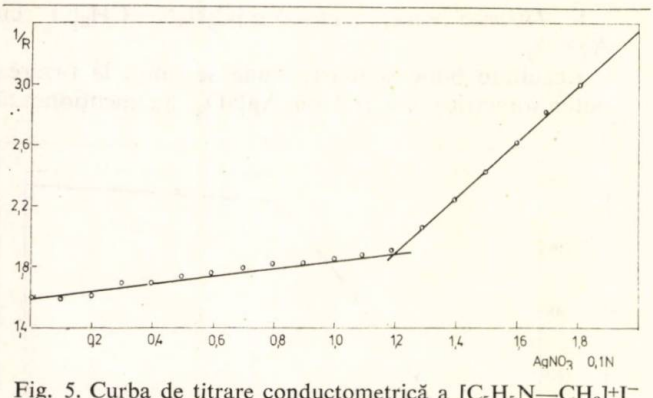


Fig. 5. Curba de titrare conductometrică a $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ cu $AgNO_3$.

c. *Titarea potențiometrică a* $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ cu KIO_3.

Pentru această titrare celula se compune dintr-un electrod indicator de platină și un electrod de referință ESC.

Pentru o soluție acidă de CH_3I $5 \cdot 10^{-3}$ N saltul de potențial este de 157 mV (fig. 4).

d. *Titrarea conductometrică a* $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ *cu* $AgNO_3$.

Rezultate la fel de bune s-au obținut și în titrarea conductometrică cu $AgNO_3$. Curba de titrare reprezentată în figura 5 a fost obținută cu un conductometru Radelkis tip OK 102/1.

Rezultate și discuții

Variantele pentru determinarea RI ($R=CH_3$, C_2H_5 etc.) sînt numeroase, însă majoritatea se bazează pe ruperea legăturii covalente R—O—R' cu HI, antrenarea și absorbția cantitativă a RI, în general fără urme de HI. În acest sens, o primă atenție este îndreptată asupra formei și dimensionării aparaturii și a condițiilor concrete de volatilizare (temperatura balonului de reacție, a părților pînă la absorbant, durata volatilizării ș.a.).

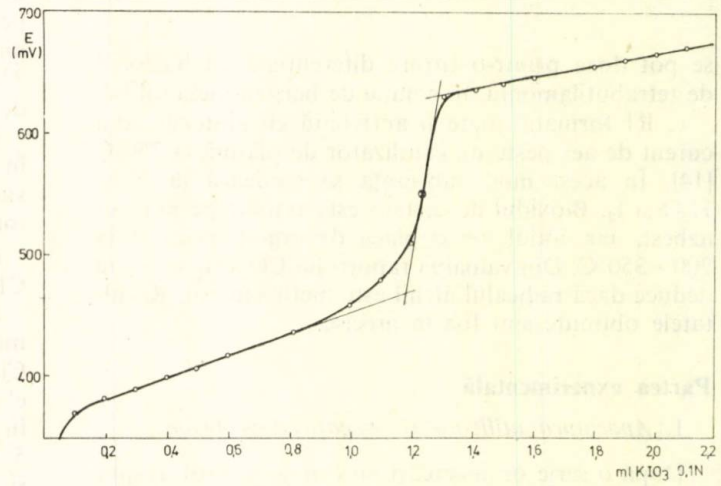


Fig. 4. Curba de titrare potențiometrică a $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ cu KIO_3.

Dacă absorbția RI se face în piridină, un interes practic îl reprezintă concentrația minimă de piridină, în soluția apoasă, pentru care ionizarea $[C_5H_5N—CH_3]^+I^-$ este cantitativă.

Controlul volatilizării, a absorbției și disocierii cantitative a RI în piridină, cît și a reproductibilității rezultatelor s-a efectuat cu etalon de CH_3I.

În cazul titrărilor potențiometrice cu $AgNO_3$, pentru aceeași concentrație de CH_3I și KI se obțin aceleași rezultate. În cazul soluției de KI $5 \cdot 10^{-3}$ N, în soluții apoase saltul de potențial la echivalență este $\Delta E = 605$ mV, iar în soluție 50% piridină $\Delta E = 225$ mV.

Pentru un conținut de 10—20 mg CH_3I, suma erorilor se încadrează în domeniul 2—5%.

Pentru un anumit produs cu grupări alcoxi, dacă se mențin riguros condițiile practice (temperatura în balonul de reacție (1), temperatura restului aparaturii pînă la absorbant, barbotarea azotului) o determinare se poate considera terminată în 30 min. Din corelarea timpului de volatilizare a CH_3I și % CH_3I (1—20 mg) s-a constatat că în 30 min se obține aproximativ 95% CH_3I.

Absorbția CH_3I se poate face și în exces de $AgNO_3$ 0,1 N soluție apoasă sau alcoolică, însă precipitarea AgI este de lungă durată.

Bibliografie

1. PREGL, F., ROTH, H., Die quntitative organische Mikroanalyse Wien Springer-Verlag, 1949, 6 Aufl., p. 216
2. SIGGIA, S., GORDON, H. I., Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, ed. 4-a, John Wiley and Sons, New York, 1979
3. VIEBOCK, F., SCHWAPPACH, A., Ber. dtsch. chem. Ges., **63**, 1930 2818.
4. BUDESINSKY, B., KORBL, J., Mikrochim. Acta, 1960, p. 369.
5. SAMSEL, E. P., Mc. HARD J. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14**, 1942 p. 750.
6. VECERA, M., SPEVAK, A., Coll Czech, Chem. Comm., **24**, 1959, p. 413
7. ELEK, E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **11**, 1939, p. 174
8. KLIMOVA, V. A., ZABRODINA, K. S., Zhur. analit. Khim., **18**, 1963, p. 109.
9. FURTER, M., Helv. Chim. Acta, **21**, 1939, p. 873, 1144, 1151
10. STEYERMARK, A., Quantitative Organic Microanalysis, New York Blankinston, 1951, p. 230.
11. MAKENS, R. F., LOTHRINGER, R. L. Analyt. Chem., **31**, 1959, p. 1265
12. SHAW, B. W., J. Soc. Chem. Ind., **66**, 1947 p. 147
13. FUKUDA, M., Mikrochim. Acat, 1960, p. 448
14. LEBEDEVA, A. J., PISARENKO, E. S., Zhur, analit. Khim., **20**, 1965, p. 630
15. KAZANKI, G., BERGER, E. Y., Analyt. Chem. **31**, 1959, p. 1383.
16. TERENTIEV, A. P, BONDAREVSKAIA, E. A., KIRILOVA, T. V. Zhur. analit. Khim., **22**, 1967, p. 1242
17. SIGGIS, S., EDSB.ERG, R. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **20**, 1948, p. 763
18. KALABINA, A. V., STEPANOV, D. E., LVOVA, F. P., Zhur. analit. Khim., **19**, 1964, p. 527
19. JOHNSON, J. B., FLETCHER, J. P., Analyt. Chem. **31**, 1959, p. 1563.
20. KAINZ, G., Mikrochim. Acta, 1960, p. 254
21. LANGEJAN, M., Pharm. Weekblad, **92**, 1957, p. 693; Pharm. Zentralhalle, **97**, 1958, p. 385
22. CUNDIFF, R. H., MARKUNAS, P. C., Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 1028

Intrat în redacție: 20.IV.1982

recenzii

* * * The Energy Decade 1970—1980. **Deceniul energiei 1970—1980**. World Energy Industry Information Services, S.U.A. 1982, 557 pag.

La începutul anilor '70 progresul economic mondial avea ca premisă folosirea energiei, fără restricții, în transporturi, în producția industrială și în scopuri casnice. Odată cu embargoul OPEC asupra livrărilor de petrol și qvadruplarea prețurilor, în intervalul 1973—1974, „energia" a căpătat rolul de instrument internațional, al puterii și principal catalizator al inflației. Alături de dimensiunile internaționale problema energiei a dat naștere la controverse, pe planul dezvoltării interne a fiecărei țări, ea fiind legată de bunăstarea economică generală, prin următorii factori de influență:

— stimularea producției de energie din resurse interne, surse convenționale sau alternative;
— competitivitatea prețurilor producătorilor interni în raport cu prețurile OPEC;
— folosirea energiei nucleare ca sursă de energie în raport cu problemele de protecția mediului;
— substituirea altor combustibili energetici petrolului și schimbări în infrastructura energiei industriale;
— conservarea energiei cu implicații pentru creșterea economică, taxe asupra consumului cu efect pentru distribuirea energiei și productivitatea în domeniul industriei energetice în raport cu standardele de poluare;
— implicarea tot mai intensivă a politicilor guvernamentale în aceste domenii.

Caracterul interdependent al economiei mondiale plasează problemele consumului național de energie și în contextul politicilor externe. Energia a fost în centrul problematicii generale nu numai pentru producătorii de energie, ci și pentru toate instituțiile financiare și industriale, ale căror interese specifice au determinat o multitudine de opțiuni politice, economice și sociale.

Deceniul 1970—1980 reprezintă un moment de răscruce în secolul al XX-lea, o schimbare radicală în mediul geopolitic, în economia mondială și în economiile naționale, precum și în stilul de viață individuală. Această perioadă trebuie să se bazeze și pe o largă înțelegere a bazelor istorice.

Concepțiile diferite asupra naturii crizei energiei au influențat structura unor politici mai mult sau mai puțin determinate, la rîndul lor, de lipsa unui „pachet" consistent și complet de informații statistice.

Cei ce lucrează în domeniul energiei (fie ei planificatori, analiști financiari, universitari, ziariști, consultanți oficialități guvernamentale) cunosc dificultățile întîlnite în domeniul corelării datelor asupra energiei. Informația existentă este fragmentară, inconsistentă, necomparabilă, pur și simplu neaccesibilă. „Deceniul energiei 1970—1980" încearcă să facă acest subiect mai accesibil unui public larg prin modul de prelucrare și prezentare a datelor statistice.

Volumul oferă primul portret statistic și grafic al dramaticelor mutații din fluxul de energie în această perioadă tulbure, cît și consecința transferului puterii politice și economice, de la națiunile industrializate, la țările producătoare de petrol. Datele provin din sute de surse de documentare guvernamentale și sînt prelucrate pe sistemul de computere al Organizației mondiale a industriei energetice.

Această bază de date permite obținerea rapidă a unor caracteristici anuale în domeniul energiei pentru perioada 1970—1980, cît și obținerea de date comparabile prin transformare în orice unități de energie. Tehnici grafice de computer au fost combinate pentru a produce peste 400 de grafice în culori în vederea includerii lor în „Deceniul energiei 1970—1980". În acest mod, schimbările semnificative și tendințele în domeniul producției, consumului, rezervelor, prețurilor, comerțului, venitului național etc. pentru 100 de țări pot fi identificate în mod rapid și analizate, în profunzime. Sursele de energie analizate includ: petrolul, gazele naturale, cărbunele și generatoarele de energie nucleară și electrice.

De asemenea, sînt incluse date asupra energiei hidroelectrice și geotermale, șisturi bituminoase, gudroane și alte surse alternative de energie.

Mai multe trăsături particulare fac „Deceniul energiei 1970—1980" ușor de folosit:

— datele sînt organizate sub forma balanței de energie exprimată în unități standard;
— datele de înregistrare naționale apar în paralel cu transformarea în unități metrice sau alte măsuri internaționale acceptate;
— datele asupra surselor de energie sînt analizate pe țări și surse energetice;
— datele pre- și post- OPEC (după 1973) sînt detaliate pentru a se putea face comparații semnificative;
— indicatorii macroeconomici incluzînd balanțele comerciale, ratele de schimb, prețul aurului raportat la prețul petrolului etc., sînt combinate cu date asupra energiei pentru a ilustra impactul energetic asupra dezvoltării economice generale a națiunilor;
— o serie de indicatori strategici ai energiei arată relativa vulnerabilitate a națiunilor cu privire la consecvența politicilor economice, lipsa de continuitate și asigurare pentru obținerea de energie din surse tradiționale, corelarea energiei cu creșterile de producție și alte relații strategice noi etc.

În mod cert „Deceniul energiei 1970—1980" reprezintă o reușită lucrare comprehensivă și globală. Cartea este produsul aplicării ingenioase a culegerii și organizării datelor și al elaborării unor grafice pe calculatoare.

În acest scop autorii au prelucrat prin analiza pe calculator peste 3 000 de serii de date punînd rezultatele într-o formă utilă, consistentă și ușor accesibilă. Consultanții au de ales între unitățile de măsură primare, barili/zi, de echivalent petrol sau tone metrice de echivalent cărbune etc.

„Deceniul energiei 1970—1980" este o lucrare foarte valoroasă, constituind o sursă densă de date, expresiv prelucrate și susceptibilă de alte ample prelucrări. Este utilă tuturor lucrătorilor din domeniul cercetării, producției și conservării energiei și a surselor de energie.

V. PĂRĂUȘANU

LI YOUN SHENG
RADU I. IATAN

Optimizarea construcției recipientelor cilindrice solicitate la presiune exterioară laterală

C.Z.: 66.023.23:681.142—52

În lucrare se prezintă relațiile de calcul al presiunii critice la pierderea locală și generală a stabilității elastice a recipientelor cilindrice cu geometrie ideală, rigidizate transversal cu inele și solicitate la presiune exterioară laterală. Aceste relații stau la baza metodologiei, de optimizare a construcțiilor de genul menționat, în sensul stabilirii masei minime a acestora, deci a unui consum redus de material metalic necesar. Se stabilesc corelațiile corespunzătoare între lungimea, diametrul interior și grosimea peretelui recipientului cilindric, precum și pasul dintre inelele învecinate, cu secțiunea transversală de formă dreptunghiulară. Programul de calcul elaborat este exemplificat cu ajutorul unor date cunoscute, rezultatele obținute fiind indicate prin intermediul unor reprezentări grafice care ilustrează avantajul tehnic și economic al rigidizării cu inele, comparativ cu soluția nerigidizată.

The relations of calculus of the critical pressure and the local and general loss of the elastic stability of the cylindrical vessels with ideal geometry, transversally reinforced and subjected to lateral exterior pressure are presented. These relations make up the basis of the optimization methodology of these vessels, helping in establishing their minimum mass with a view to achieve a low consumption of metal. The corresponding correlations are established between length, internal diameter and wall thickness of the cylindrical vessel as well as the spacing between the neighbouring rings having a rectangular transversal shale. The calculus programme elaborated is exemplified by several known data, the results obtained being provided by means of some graphical representations which illustrate the technical and economical advantages of the reinforcing with rings in comparison with the non-reinforced alternative.

В работе представлены уравнения для расчета критического давления при локальной и общей потере эластической стабильности цилиндрических приемников с идеальной геометрией и поперечным укреплением кольцами, подвергнутых внешнему боковому давлению. Эти уравнения лежат в основе методологии оптимизации таких конструкций, в смысле определения минимальной массы, т.е. уменьшения расхода металла. Были установлены соответствующие соотношения между длиной, внутренним диаметром и толщиной стенки цилиндрического приемника, а также шаг между соседними кольцами прямоугольного сечения. Разработанная программа расчета проверялась с помощью известных данных. Полученные результаты выражены в графическом виде для иллюстрации технического и экономического преимущества укрепления кольцами по сравнению с неукрепленными конструкциями.

Într-o lucrare anterioară [1], s-au prezentat cîteva dintre cele mai reprezentative relații de calcul al presiunii critice la pierderea locală și generală a stabilității elastice a învelișurilor cilindrice rigidizate transversal cu inele. Cu această ocazie s-au arătat condițiile de aplicare a relațiilor respective și s-a făcut și o analiză critică a rezultatelor obținute, avîndu-se în vedere, pe de o parte, arbitrajul introducerii condițiilor de calitate a fabricării construcției, iar pe de altă parte, influența modului de fixare a inelelor de rigidizare la virolele cilindrice. Totodată, s-au luat în considerație atît construcțiile cu geometrie ideală, cît și cele cu abateri de formă, precum și influența acestor abateri asupra valorilor presiunii critice, corespunzătoare cazului studiat.

În cadrul rigidizării recipientelor lucrînd sub presiune exterioară sau sub vacuum, una dintre problemele principale care apare ca strict necesară este

Ing. LI YOUN SHENG. Institutul tehnologic Nanjing, R. P. Chineză. Departamentul Mașini pentru industria chimică.
Dr. ing. RADU I. IATAN, Institutul politehnic-București. Facultatea de mecanică.

aceea a corelării optime a grosimii recipientului cu dimensiunile inelelor (în speță aria secțiunii transversale și momentul de inerție corespunzător) și cu distanța dintre ele [2], astfel încît să rezulte un consum minim de material metalic și un cost cît mai redus al construcției. Problema menționată este cu atît mai importantă cu cît este știut că, în industria chimică, industria alimentară etc., sînt necesare utilaje cu dimensiuni considerabile, care înglobează mase mari de material metalic, în special, și care lucrează la temperaturi ridicate sau coborîte (de obicei), în prezența unor agenți chimici cu agresivitate deosebită (în multe cazuri). Deși s-au realizat pe baza experienței acumulate o serie de nomograme de calcul [3], se constată în practica de proiectare că pentru o serie de date cunoscute pot exista multe variante de răspuns. În acest caz, deși din punctul de vedere al consumului de metal abaterea este de $\pm$ 10% [4], proiectantul este pus în fața unei situații delicate, urmînd ca printr-o analiză atentă și competentă să decidă asupra uneia sau a alteia din variantele selecționate. În lucrarea [2], luînd ca referință un utilaj cu lungimea părții cilindrice de 7,2 m și diametrul exterior de 2,4 m, precum și grosimea capacelor semielipsoidale de 0,011 m, se prezintă o situație comparativă a costului necesar pentru realizarea unei construcții cu o aceeași capacitate portantă (tabelul 1). Se constată din analiza datelor înscrise în tabelul 1 că cel mai avantajos mod de realizare a recipientului considerat este cel de la numărul curent *3*, cînd costul este cu aproximativ 20% mai redus decît în cazul în care recipientul este fabricat fără inele de rigidizare. Trebuie remarcat, totuși, că, la acest număr redus de variante constructive se ajunge printr-o analiză comparativă temeinică, astfel încît sînt stabilite domenii mai restrînse de studiu, cum ar fi, de exemplu, valoarea raportului T/D. Este necesar, totodată, ca grosimea minimă a peretelui recipientului cilindric să fie comparată cu valoarea impusă de presiunea interioară și de condițiile de lucru. Dimensiunile inelelor, în cadrul studiului din [2], au fost alese în funcție de tipodimensiunile uzuale și de valoarea necesară a momentului de inerție al secțiunii transversale a acestora, stabilită prin calcul. Se remarcă, de asemenea, că introducerea inelelor de rigidizare produce, în general, o reducere a costului de fabricare a recipientului rigidizat, comparativ cu cel nerigidizat.

Presiunea critică exterioară

În cadrul lucrării se analizează rigidizarea transversală a recipientelor cilindrice cu pereți subțiri, cu formă geometrică ideală, pentru prevenirea pierderii locale a stabilității elastice (între inele, cu păstrarea poziției radiale, inițiale, a acestora) sau generale (cînd inelele prezintă și ele deformații — deplasări radiale și rotiri) [1; 5—7]. Se consideră, totodată, că distanța dintre inele este cu aceeași valoare. Pentru simplificarea calculelor (sau pentru calcule aproximative) se presupune că centrul de masă al secțiunii transversale a inelului de rigidizare este dispus chiar pe suprafața mediană a membranei cilindrice circulare (neglijîndu-se, în felul acesta, valoarea raportului nedimensional h/D).

În acest mod, considerîndu-se un recipient cilindric circular drept, de lungime medie, rigidizat cu inele, se obține următoarea relație pentru calculul valorii presiunii critice [5]:

$$p_{cr} = \frac{8(n^2-1)}{D^3}\left[\frac{ES^3}{12(1-\mu^2)} + \frac{Eb(H^3-S^3)}{12T}\right] + \frac{12{,}057\ ESD^3}{n^6 L^4}, \quad (1)$$

unde $H = h + S$.

Presiunea exterioară critică, superioară, pentru $\mu = 0{,}3$, are expresia:

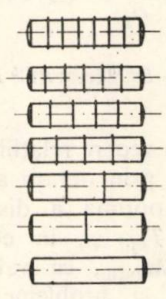
$$p_{cr\,1} = 2{,}602\,\frac{ES^2}{LD}\sqrt{\frac{S}{D}}\,\varkappa, \quad (2)$$

unde:

$$\varkappa = \left\{1 + 0{,}91\,\frac{b}{T}\left[\left(\frac{H}{h}\right)^3 - 1\right]\right\}^{3/4}. \quad (3)$$

Tabelul 1

COSTUL RELATIV AL UNUI RECIPIENT SUB PRESIUNE EXTERIOARĂ LATERALĂ

Nr. crt.	Recipient *	Nr. inele	Dimensiunile inelelor, mm × mm	Grosime recipient, mm	Cost relativ, %
1		0	—	19	100
2		1	178 × 54	17	98,9
3		2	152 × 29	13	80,2
4		3	152 × 29	11	85,6
5		4	profil U 10,7 kg/m	11	91,9
6		5	profil U 8 kg/m	11	98,7
7		6	profil U 8 kg/m	10	98,3

* Presiunea exterioară 0,1 MPa.

Pentru calculele practice, cu suficientă precizie, se poate considera că $(b/T) \ll (I/I_m)$, astfel încît:

$$0{,}91\,\frac{b}{T}\left[\left(\frac{H}{h}\right)^3-1\right]\approx\frac{bH^3}{Th^3}=\frac{I}{I_m}. \tag{4}$$

Relaţia (3) devine în acest caz:

$$\chi^*=\left(1+\frac{I}{I_m}\right)^{3/4}. \tag{5}$$

În situaţia unei distanţe mari între inelele de rigidizare este necesară, evident, şi verificarea stabilităţii echilibrului elastic al membranei cilindrice supuse la presiune exterioară uniformă pe porţiunea dintre două inele de rigidizare consecutive. În acest caz, cele două inele se consideră ca elemente rigide. Presiunea exterioară critică se calculează, în această situaţie, cu expresii de genul celor prezentate în tabelul 2 [relaţiile (6)—(14).]

Se remarcă uşor că expresia (12) se poate obţine şi din (2), pentru $I=0$.

Pentru $L/T>5$ se poate neglija unitatea din membrul drept al egalităţii (5), astfel încît formula (2) se metamorfozează în:

$$p'_{cr_1}=\frac{16{,}8\;ES^2}{LD}\sqrt{\frac{S}{D}}\left(\frac{I}{TS^3}\right)^{3/4}, \tag{15}$$

abaterea nefiind mai mare de $\pm$ 10%. Totodată, tensiunea de compresiune σ, dezvoltată în recipient, trebuie să îndeplinească condiţia:

$$\sigma=\frac{p_{cr}D}{2\left(\dfrac{F}{T}+S\right)}\leqslant\sigma_c. \tag{16}$$

Se remarcă uşor că relaţiile expusee pntru presiunea critică pot duce la o anumită valoare a acesteia, pentru un număr foarte mare de combinaţii între S, T şi I.

Adoptînd $p_{cr}=p'_{cr1}=p'_{cr2}=c_s\times P$, cînd rezultă masa minimă a construcţiei [4, 8], din formula (15) se obţine expresia momentului de inerţie sub forma:

$$I=0{,}0234\left(\frac{c_s\times P}{E}\right)^{4/3}\frac{L^{4/3}\,D^2\,T}{S^{1/3}}. \tag{17}$$

Din relaţia (12) şi ţinînd seamă de convenţiile anterioare, rezultă:

$$S=0{,}6824\left[\frac{(c_s\times P)^2T^2D^3}{E^2}\right]^{1/5}. \tag{18}$$

Înlocuind expresia (18) a lui S din relaţia (17) se obţine:

$$I=0{,}0266\left(\frac{c_s\times P}{E}\right)^{6/5}L^{4/3}\,D^{9/5}\,T^{13/15}. \tag{19}$$

Formulele (18) şi (19) permit să se determine valorile aproximative ale mărimilor I şi S în funcţie de un singur parametru, T.

Minimizarea masei recipientului

Rezolvarea problemei minimizării masei recipientului considerat se complică prin aceea că masa inelului depinde de aria secţiunii transversale a acestuia, F, a cărei determinare exactă nu este posibilă. Din acest motiv, în lucrarea [4] se propune dependenţa:

$$F=K\sqrt{I}, \tag{20}$$

iar în lucrarea [8]:

$$F=0{,}88\;I^{5/8}\sqrt{\frac{b}{hS}}, \tag{21}$$

care, pentru 0,002 m $\leqslant S \leqslant$ 0,030 m duce la aceeaşi abatere, ca şi formula (20).

Factorul K din relaţia (20) are expresia:

$$K=A-B\sqrt{S}, \tag{22}$$

în care se pot introduce pentru mărimile A şi B şi pentru o secţiune dreptunghiulară valorile din figura 1.

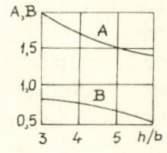


Fig. 1. Variaţia valorilor mărimilor A şi B în funcţie de valoarea raportului nedimensional h/b.

Masa unui m² de recipient cu inele de rigidizare poate fi stabilită cu formula [4, 8]:

$$M=Q_1S+\frac{FQ_2}{T}. \tag{23}$$

Analizînd relaţiile (20)—(23) se constată că mărimea M depinde numai de parametrul independent T, astfel că se poate scrie $M=M\,(T)$. În acest fel este uşor de observat că egalitatea:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}T}=0$$

permite determinarea distanţei optime dintre două inele de rigidizare, consecutive. După înlocuirile corespunzătoare şi derivare se obţine, în final:

$$T^{29/30}+0{,}1629\,\frac{Q_2}{Q_1}\,D^{3/5}(c_s\times P)^{2/5}\,L^{2/3}\,T^{1/5}-$$

$$-\,0{,}29\;A\,\frac{Q_2}{Q_1}\,D^{3/10}\,(c_s\times P)^{1/5}\,L^{2/3}\,E^{-1/5}=0, \tag{24}$$

în care s-au avut în vedere relaţiile (20) şi (22). Egalitatea (24) permite, prin iteraţii succesive, să se stabilească valoarea optimă a distanţei dintre două inele consecutive, T_{opt} şi, în continuare, a mărimilor S_{opt}, I_{opt}, $M_{\min}$, ca valori optime. Pentru rezolvarea corectă a problemei puse în discuţie este necesar să se folosească valoarea $p_{cr}=c_s\times P$, unde c_s este coeficientul de siguranţă la pierderea

stabilității (în lucrările [4, 9] se propune ca valoare minimă $c_s = 1{,}5$ care, de altfel, se va adopta și în cadrul exemplificărilor următoare).

Exemplificări

După cum s-a precizat anterior, masa unui m² de recipient rigidizat transversal cu inele, considerată aici ca *funcție obiectiv*, M, este dependentă numai de un singur parametru (variabilă) independentă, T. În cadrul programului ce va fi utilizat pentru stabilirea valorii optime a lui T (notată T_{opt}), respectiv valoarea minimă a masei, M_{min} (comparînd această valoare cu două valori calculate, la stînga și la dreapta, trebuie ca $M_{min} < M_{min} - \Delta M$, respectiv $M_{min} < M_{min} + \Delta M$), se utilizează metoda Fibonacci, modificată (secțiunea de aur), precum și subrutina EXUNID (Explorare UNIDirecțională, în scopul determinării locației minimului funcției obiectiv pe o direcție dată) [10]. În cadrul programului s-a considerat mărimea pasului inițial de explorare EX(1) = 0,05, iar ca valoare finală a intervalului de incertitudine s-a apreciat ca fiind satisfăcător ERR = 0,01. Pentru stabilirea optimului, precizat în cele ce preced, trebuie să fie îndeplinite condițiile:

$$C = \sigma_c - \sigma \geqslant 0;$$
$$T > 0. \qquad (25)$$

Pentru exemplificare s-au utilizat mărimile $L = (3 \ldots 16)$ m, $D = (0{,}6 \ldots 2{,}0)$ m, $P = (0{,}1 \ldots 1{,}6)$ MPa.

În cuprinsul programului de calcul adoptat s-a utilizat, pentru variabila independentă, notația $T = X(1)*X(1)$. Pentru realizarea exemplificărilor enunțate s-a folosit un calculator FELIX C-256.

În cadrul intervalelor precizate, pentru geometria recipientelor considerate, se au în vedere: $L = 5$ m, $D = 1{,}8$ m, $P = 0{,}4$ MPa, $c_s = 1{,}5$, $Q_1 = Q_2 = 7850$ kg/m³, $\sigma_c = 135$ MPa, $E = 2 \times 10^5$ MPa, $h/b = 4$, $A = 1{,}75$, $B = 0{,}75$.

Pe baza teoriei tensiunilor tangențiale maxime rezultă:

$$S^{(0)} = c_s \times P \times \frac{D}{2\sigma_c} = 1{,}5 \times 0{,}4 \times \frac{1{,}8}{2 \times 135} = 0{,}004 \text{ m},$$

respectiv valoarea presiunii critice pentru recipientul nerigidizat:

$$p_{cr}^{(0)} = \frac{2{,}602 \times 2 \times 10^5 \times (0{,}004)^{5/2}}{5 \times (1{,}8)^{3/2}} = 0{,}044 \text{ MPa}.$$

Luînd în considerație presiunea critică corespunzătoare presiunii exterioare de 0,4 MPa, adică $p_{cr} = 1{,}5 \times 0{,}4 = 0{,}6$ MPa, se poate determina valoarea distanței dintre două inele de rigidizare, învecinate:

$$T = L \frac{p_{cr}^{(0)}}{p_{cr}} = 5 \times \frac{0{,}044}{0{,}6} = 0{,}3667 \text{ m}.$$

Utilizînd programele de calcul menționate, rezultă pentru $P = 0{,}4$ MPa, $D = 1{,}8$ m și $L = (3 \cdots 16)$ m, valorile pentru T_{opt}, S_{opt} și I_{opt}, prezentate prin intermediul graficelor din figura 2. Pentru cazul inițial (cu $L = 5$ m) se obține, prin intermediul programului de optimizare: $T_{opt} = 0{,}1144$ m, $S_{opt} = 0{,}0025$ m, $I_{opt} = 2{,}34 \times 10^{-8}$ m⁴. Folosind figura 1, se stabilește cu ajutorul relației (20):

$$F_{opt} = b \times h = 4b^2 = K\sqrt{I_{opt}},$$

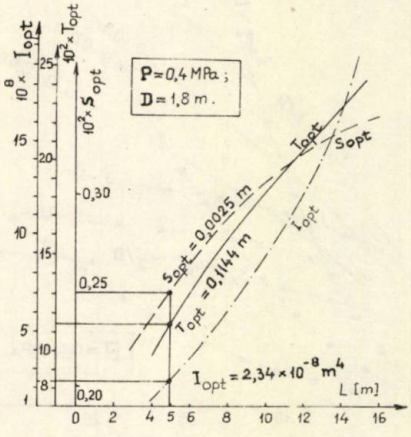


Fig. 2. Variația valorilor mărimilor T_{opt}, S_{opt} și I_{opt} în funcție de valoarea lungimii recipientului cilindric rigidizat cu inele.

de unde $b = 0{,}5\sqrt{(A - B\sqrt{S_{opt}})\sqrt{I_{opt}}} = 0{,}0073$ m, respectiv $h = 0{,}0292$ m. Cu datele menționate rezultă, din relația (16), valoarea $\sigma = 130{,}6$ MPa $< \sigma_c = 135$ MPa (fiind îndeplinită și condiția (25_1), iar din relațiile (12) și (15), $p'_{cr_1} = 0{,}598$ MPa, $p'_{cr_1} = 0{,}588$ MPa. Masa unitară minimă a recipientului rigidizat cu inele de formă dreptunghiulară aflate la distanța $T_{opt} = 0{,}1144$ este $M_{min} = 32{,}46$ kg/m². În cazul în care se utilizează inele la distanța $T = 0{,}3667$ m, momentul de inerție se calculează cu formula:

$$I = I^{(0)}\left[\left(\frac{L}{T}\right)^{1/3} - \frac{T}{L}\right], \qquad (26)$$

unde:

$$I^{(0)} = \frac{L(S^{(0)})^3}{12}. \qquad (27)$$

Cu valoarea $S^{(0)} = 0{,}004$ m rezultă $I^{(0)} = 2{,}67 \times 10^{-8}$ m⁴, respectiv $I = 6{,}19 \times 10^{-8}$ m⁴ și, mai departe, $F = 0{,}0306$ m². Cu aceste date se obține $M = 38$ kg/m², adică un spor de 14,6% față de soluția optimizată.

În situația în care nu se utilizează inele de rigidizare, grosimea recipientului trebuie să fie egală cu:

$$S = \left(\frac{p'_{cr_2} L D^{3/2}}{2{,}602E}\right)^{2/5} = \left[\frac{1{,}5 \times 0{,}4 \times 5 \times (1{,}8)^{3/2}}{2{,}602 \times 2 \times 10^5}\right]^{2/5} = 0{,}0114 \text{ m},$$

respectiv $M1 = 89{,}49$ kg/m², adică de 2,76 ori mai mult decît în cazul soluției optimizate.

În figura 3 sînt redate curbele de variație a valorilor mărimilor optimizate ale lui S, T, I, în funcție de piferite valori ale raportului nedimensional L/D, dentru presiunea exterioară de 0,4 MPa și D = 0,6, 0,8 și 1,0 m. Se constată, din analiza valorilor înscrise, că grosimea peretelui recipientului crește puțin odată

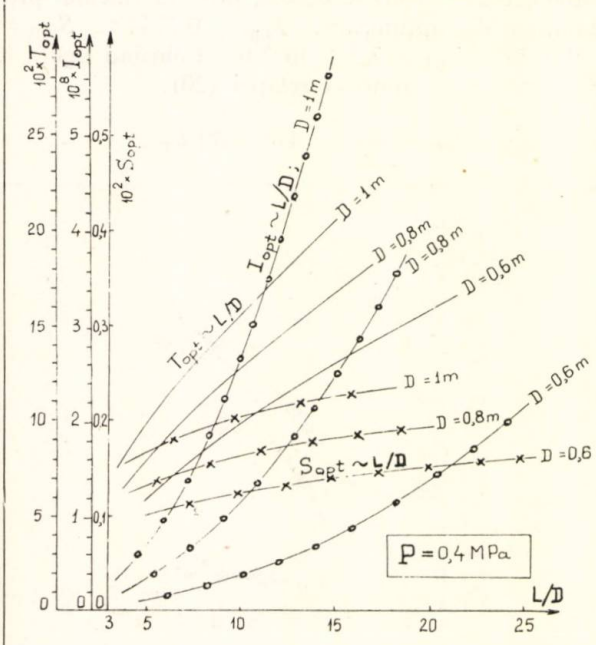


Fig. 3. Variația valorilor mărimilor S_{opt}, T_{opt} și I_{opt} în funcție de valorile raportului nedimensional L/D și ale diametrului interior de 0,6, 0,8 și 1,0 m (P = 0,4 MPa).

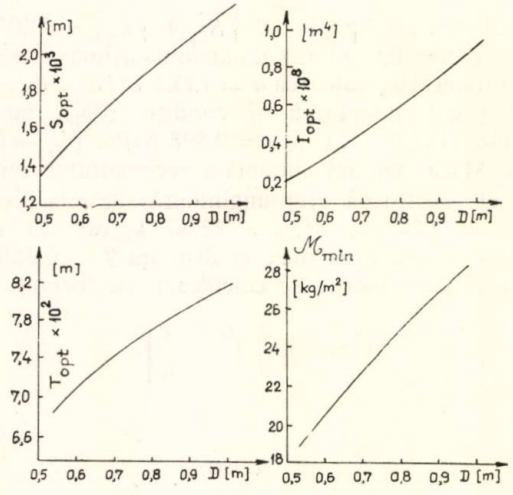


Fig. 4. Variația valorilor mărimilor S_{opt}, T_{opt}, I_{opt} și M_{min}, pentru diferite valori ale diametrului interior al recipientului.

cu mărirea valorii raportului L/D, în timp ce I_{opt} are variația cea mai pronunțată.

Pentru a remarca influența variabilelor D, L, P asupra mărimilor S_{opt}, T_{opt} I_{opt} și M_{min}, în figurile 4, 5 și 6 se prezintă trei grupări de grafice. După cum se poate constata, toate aceste curbe sînt de tip exponențial, astfel încît pot fi scrise sub forma generală:

$$\alpha = \beta \cdot \gamma^{\delta}, \qquad (\delta > 0) \tag{28}$$

unde β este un factor de corelare, iar δ exponentul. Pentru liniarizarea relației (28) se logaritmează, astfel că:

$$\lg \alpha = \lg \beta + \delta \lg \gamma. \tag{29}$$

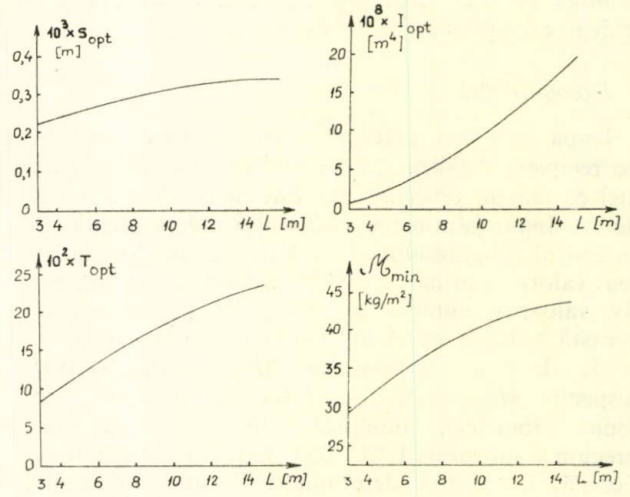


Fig. 5. Variația valorilor mărimilor S_{opt}, T_{opt}, I_{opt} și M_{opt}, pentru diferite valori ale lungimii recipientului cilindric.

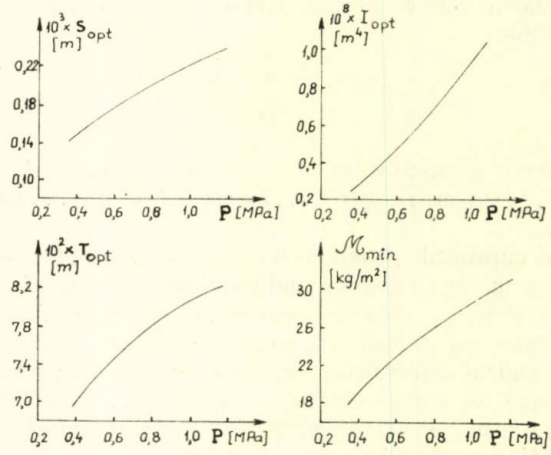


Fig. 6. Variația valorilor mărimilor S_{opt}., T_{opt}, I_{opt} și M_{min}, pentru diferite valori ale presiunii exterioare laterale.

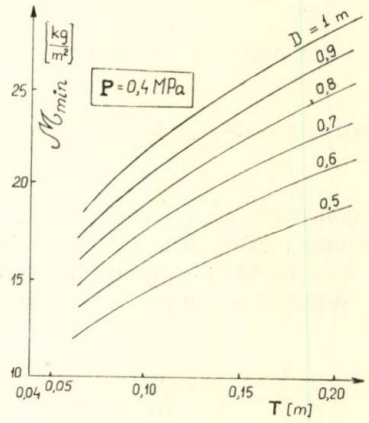


Fig. 7. Variația valorilor masei minime M_{min}, pentru diferite valori ale pasului T_{opt} și ale diametrului interior al recipientului cilindric ($P = 0,4$ MPa; $L = 5$ m).

Tabelul 2

EXPRESII ALE PRESIUNII EXTERIOARE CRITICE, CARACTERISTICE RECIPIENTELOR CILINDRICE NETEDE [9]

Expresia presiunii critice	Nr. relație	Domeniul de valabilitate	Nr. ineg.
$p_{cr_2} = \frac{2{,}418}{\sqrt[4]{(1-\mu^2)^3}} \cdot \frac{ES^2}{TD} \sqrt{\frac{S}{D}}$	(6)	$2{,}121 \sqrt{\frac{S}{D}} \leqslant \frac{T}{D} \leqslant 1{,}061 \sqrt{\frac{D}{S}}$	(7)
$p_{cr_3} = \frac{2\,ES^3}{(1-\mu^2)\,D^3}$	(8)	$\frac{T}{D} > 1{,}061 \sqrt{\frac{D}{S}}$	(9)
$p_{cr_4} = \frac{6{,}58\,ES^3}{(1-\mu^2)\,DT^2}$	(10)	$\frac{T}{D} < 2{,}121 \sqrt{\frac{S}{D}}$	(11)
$p'_{cr_2} = 2{,}602 \frac{ES^2}{TD} \sqrt{\frac{S}{D}}$	(12)	inegalitatea dublă (7) și $\mu = 0{,}3$	—
$p'_{cr_3} = 2{,}198\ E \left(\frac{S}{D}\right)^3$	(13)	inegalitatea (9) și $\mu = 0{,}3$	—
$p'_{cr_4} = 7{,}23\ E \frac{S^3}{DT^2}$	(14)	inegalitatea (11) și $\mu = 0{,}3$	—

Tabelul 3

STABILIREA VALORILOR MĂRIMILOR β ȘI δ, ÎN FUNCȚIE DE VALORILE MĂRIMILOR S_{opt}, I_{opt}, T_{opt}, M_{min}, D, L ȘI P

Nr. crt.	α	β	γ	δ	D m	L, m	P MPa	Observații
1	S_{opt}	$2{,}203 \cdot 10^{-3}$	D	0,72	—	3	1	Fig. 4.
2	I_{opt}	$9{,}663 \cdot 10^{-9}$		2,07				
3	T_{opt}	$8{,}169 \cdot 10^{-2}$		0,28				
4	M_{min}	28,786		0,69				
5	S_{opt}	$1{,}656 \cdot 10^{-3}$	L	0,26	1	—	1	Fig. 5.
6	I_{opt}	$1{,}262 \cdot 10^{-9}$		1,90				
7	T_{opt}	$3{,}970 \cdot 10^{-2}$		0,66				
8	M_{min}	21,855		0,26				
9	S_{opt}	$2{,}361 \cdot 10^{-3}$	P	0,47	1	3	—	Fig. 6.
10	I_{opt}	$8{,}751 \cdot 10^{-9}$		1,34				
11	T_{opt}	$8{,}203 \cdot 10^{-2}$		0,18				
12	M_{min}	28,927		0,46				

S_{opt} [m]; I_{opt} [m⁴]; T_{opt} [m]; M_{min} [kg/m²].

Notînd:

$$y = \lg \alpha; \quad x = \lg \gamma; \quad c_0 = \lg \beta; \quad c_1 = \delta, \tag{30}$$

ecuația (29) se transformă într-un polinom de gradul întîi în x:

$$y = c_1 x + c_0. \tag{31}$$

Conform metodei celor mai mici pătrate [11, 12], determinarea constantelor ecuației (31) rezultă din rezolvarea sistemului liniar în c_1 și c_0.

$$mc_0 + c_1 \sum_{j=1}^{m} x_j = \sum_{j=1}^{m} y_j ;$$

$$c_0 \sum_{j=1}^{m} x_j + c_1 \sum_{j=1}^{m} x_j^2 = \sum_{j=1}^{m} x_j y_j, \qquad (32)$$

în care y_j şi x_j reprezintă valorile noilor variabile, corespunzătoare perechilor de date α_j şi γ_j din figurile 4—6, iar m, numărul de asemenea corespondenţe.

Întrucît logaritmii folosiţi sînt în baza 10, se poate scrie:

$$\beta = 10^{c_0}; \qquad \delta = c_1, \qquad (33)$$

ca expresii ce stau la baza programului COSTUT [10], rulat pe calculatorul FELIX C-256. Valorile mărimilor β şi δ din egalitatea (28), pentru $L = 3$ m, $D = 1$ m, $P = 1$ MPa, ca exemplu, sînt indicate în tabelul 3. Se constată din analiza datelor înscrise în acest tabel că exponentul δ este mai mic ca, 10 pentru curbele caracteristice mărimilor T_{opt} şi S_{opt} şi că δ este mai mare ca 1,0 pentru curbele caracteristice lui I_{opt}.

Pentru $L = (3 \ldots 15)$ m, $D = (0{,}6 \ldots 2{,}0)$ m şi $P = (0{,}1 \ldots 1{,}6)$ MPa, utilizînd metoda REGRES 1 şi subrutina SISLIN [10], cu ajutorul calculatorului FELIX C-256, se poate stabili următoarea formulă aproximativă pentru calcularea valorii distanţei optime dintre două inele de rigidizare, consecutive:

$$T_{opt} = 8{,}74 \times 10^{-2} + 0{,}41\,L - 0{,}123\,P - 10{,}8\,D + \\ + 0{,}9966\,S - 0{,}096 \times 10^{6}\,I, \qquad (34)$$

unde S şi I au expresiile (18) şi (19). Egalitatea (34) permite calcularea valorii variabilei independente T printr-o serie de iteraţii succesive. Astfel, pentru $L = 5$ m, $D = 1{,}8$ m şi $P = 0{,}4$ MPa, se obţine $T_{opt} = 0{,}1113$ m, deci cu o abatere de $-2{,}7\%$ faţă de cazul prezentat anterior.

Concluzii

Luînd drept criteriu de bază masa minimă, s-a prezentat metodologia de stabilire a valorilor optime pentru grosimea peretelui unui recipient cilindric, a distanţei dintre inelele de rigidizare şi a momentului de inerţie al secţiunii transversale a acestora, sub acţiunea presiunii exterioare sau a vacuumului. Această rezolvare a problemei puse se face pentru inele cu secţiune transversală de formă dreptunghiulară, în ipoteza realizării unei construcţii cilindrice cu geometrie perfectă. Se stabilesc pe această cale corelaţiile dintre mărimile cunoscute (L, D, P) şi cele care urmează a fi stabilite (T_{opt}, S_{opt}, I_{opt}, M_{min}), prezentîndu-se în acest sens o serie de grafice, cu titlu de exemplu. Se scoate în evidenţă, prin intermediul graficelor expuse, că valoarea masei minime M_{min} creşte odată cu sporirea valorii pasului dintre inele, precum şi a diametrului interior al recipientului (fig. 7).

Din analiza datelor obţinute, reiese clar avantajul economic oferit de rigidizarea cu inele a recipientelor, comparativ cu soluţia constructivă fără inele.

Modul de stabilire a valorii minime a masei unitare a unui recipient rigidizat cu inele cu secţiune transversală dreptunghiulară poate fi extins, cu adaptările necesare, şi în cazul altor forme ale secţiunii transversale a inelelor. În acest scop trebuie să se introducă în programul principal de calcul relaţia corespunzătoare care leagă geometria secţiunii transversale cu aria şi momentul de inerţie caracteristic.

Notaţii

p_{cr} — presiunea exterioară critică, MPa;
c_s — coeficient pentru siguranţă la pierderea stabilităţii elastice;
P — presiunea exterioară, a agentului de lucru. MPa;
n — numărul ondulaţiilor secţiunii transversale a mantalei cilindrice;
$D_m = D + S$ — diametrul suprafeţei mediane a membranei cilindrice. m;
D — diametrul interior al mantalei cilindrice. m;
S — grosimea peretelui membranei cilindrice. m;
E — modulul de elasticitate longitudinală al materialului de construcţie a mantalei cilindrice sau a inelului (valoarea minimă dintre cele două), la temperatura de lucru, MPa;
— coeficientul contracţiei transversale al materialului de construcţie a membranei cilindrice şi a inelului de rigidizare, la temperatura de lucru;
b — lăţimea secţiunii transversale a inelului, m;
h — înălţimea secţiunii transversale a inelului, m;
T pasul dintre suprafeţele neutre a două inele de rigidizare, alăturate, m;
χ factor de introducere a efectului rigidizării;
I, I_m — momentele de inerţie ale secţiunii (corectate) transversale a inelului de rigidizare şi al secţiunii aferente din membrana cilindrică, ale căror expresii se prezintă sub forma

$$I = \frac{bH^3}{12}; \quad I_m = \frac{T\,S^3}{12}, \ [\mathrm{m}^4];$$

L — lungimea membranei cilindrice, m;
σ — tensiunea de compresiune, dezvoltată în membrana cilindrică sub efectul presiunii exterioare, MPa;
σ_c — limita convenţională de curgere a materialului de construcţie a învelişului cilindric, MPa;
F — aria secţiunii transversale a inelului de rigidizare, m²;
M — masa unui m² de recipient rigidizat, kg/m²;
Q_1, Q_2 — densităţile materialelor de construcţie a recipientului şi a inelelor de rigidizare, kg/m³;
K — factor a cărui expresie se prezintă sub forma (22);

Bibliografie

1. IATAN, I. R., LI YOUNG SHENG, Rev. Chim. 33, nr. 12, 1982, p. 1143
2. RESTIVO, A. C., Konstruirovanie i tehnologhia maşinostroeniia nr. 3, 1966. p. 17.
3. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Cod. An American National Standard, Section VIII, Division 1, 1974.
4. KLESCEEV, I. S., Vestnik maşinostroeniia. nr. 2. 1969, p. 39.
5. PAVEL, A., Stabilitatea recipientelor, IPGG, Bucureşti. 1969.
6. PAVEL, A., Elemente de inginerie mecanică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1981.
7. PAVEL, A., Mine petrol şi gaze. 32, nr. 11, 1981, p. 545: nr. 12, 1981, p. 594.
8. KLESCEEV, I. S., Vestnik maşinostroeniia, nr. 5, 1970, p. 15.
9. BIRGER, A. I., ş.a., Rascet na procinosti maşin (spravocinik). Moskva, Maşinostroeniia, 1979.
10. SMIGELSCHI, O., WOINAROSCHY, A., Optimizarea proceselor în industria chimică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
11. GOLDEN, T. I., Fortran IV. Programming and computing., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New-Jersey. 1965.
12. TIRON, M., Teoria erorilor de măsurare şi metoda celor mai mici pătrate, Ed. tehnică, Bucureşti, 1972.

Intrat în redacţie: 11.X.1982

scurte comunicări

IULIANA POPOVICI, VASILE DORNEANU, RODICA CUCIUREANU, EUGENIA ŞTEFĂNESCU

Dozarea spectrofotometrică a unor 1,4-benzodiazepine cu acidul picric, în mediu aprotic. II

Într-o lucrare anterioară [1] s-au prezentat cercetările privind determinarea spectrofotometrică a unor 1,4-benzodiazepine (Napoton şi Diazepam) cu acidul picric în solvenţi aprotici (benzen). În benzen, 1,4-benzodiazepinele formează cu acidul picric compuşi coloraţi în galben, greu solubili în apă. În scopul determinărilor cantitative prin spectrofotometrie, studiile efectuate s-au axat pe reacţia Napotonului, Diazepamului şi Nitrazepamului cu acidul picric, în cloroform, solvent aprotic în care s-a constatat o bazicitate mai evidentă a acestor trei derivaţi de 1,4-benzodiazepină, decît în benzen.

Partea experimentală

Reactivi

— soluţie-etalon de Napoton 0,1 g% în cloroform;
— soluţie-etalon de Diazepam 0,1 g% în cloroform;
— soluţie-etalon de Nitrazepam 0,1 g% în cloroform;
— soluţie de acid picric 0,5% în cloroform;
— cloroform p.a.

Soluţiile-etalon se prepară astfel: se cîntăreşte cu exactitate 0,1000 g derivat 1,4-benzodiazepinic, se dizolvă în cloroform, într-un balon cotat de 100 ml şi se completează la semn cu cloroform.

Curba de etalonare a Napotonului, Diazepamului şi Nitrazepamului cu acidul picric, în cloroform

Mod de lucru: în eprubete gradate cu dop rodat se aduc cantităţi cunoscute din soluţiile-etalon de Napoton, Diazepam şi Nitrazepam, cu concentraţia cuprinsă între 10—150 μg/probă. Se adaugă 1 ml soluţie acid picric 0,5% şi se completează cu cloroform la 5 ml. Se determină absorbanţa probelor, după 10 min, la spectrofotometru VSU-2G, cuva de 1 cm, la lungimea de undă de 408 nm pentru Napoton, 400 nm pentru Diazepam şi 395 nm pentru Nitrazepam. Citirile s-au efectuat faţă de o probă martor, preparată în aceleaşi condiţii. S-au trasat curbele de etalonare, liniarizate prin metoda celor mai mici pătrate (fig. 1) pentru Napoton, Diazepam şi Nitrazepam, cu acidul picric, în cloroform şi s-a obţinut o dreaptă ce trece prin origine, indicînd o proporţionalitate directă între concentraţie şi extincţie.

Discuţii

Spectrul de absorbţie în vizibil prezintă un maxim de absorbţie la lungimea de undă de 408 nm pentru Napoton, 400 nm pentru Diazepam şi 395 nm pentru Nitrazepam; efectul batocrom (în cloroform faţă de benzen) se datoreşte bazicităţii mai evidente în cloroform.

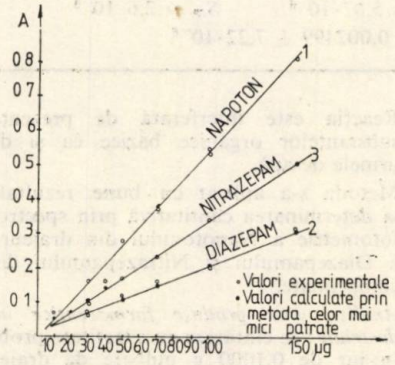


Fig. 1. Curba de etalonare a Napotonului, Diazepamului şi Nitrazepamului cu acidul picric, în cloroform.

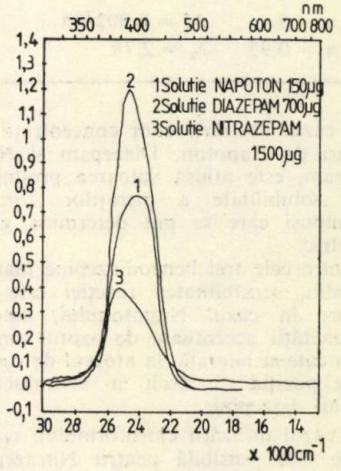


Fig. 2. Spectrele de absorbţie în vizibil ale picraţilor de Napoton, Diazepam şi Nitrazepam.

Tabelul 1

Nr. det.	Cantitate luată în lucru, g		Napoton găsit g/drajeu	Eroare faţă de medie
	pulbere drajeu	Napoton		
1	0,1001	0,00860	0,009982	0,000001
2	0,1124	0,00966	0,009976	0,000007
3	0,1255	0,00979	0,009995	0,000012
4	0,1251	0,01045	0,009964	0,000019
5	0,1160	0,00997	0,01000	0,000017

$n = 5$ $M = 0{,}009983$ $S = 13{,}3 \cdot 10^{-6}$ $S_m = 6{,}1 \cdot 10^{-6}$
$\alpha = 0{,}95$ $t_\alpha = 2{,}78$ $A = 0{,}009983 \pm 16{,}95 \cdot 10^{-6}$

Tabelul 2

Nr. det.	Cantitate luată în lucru, g		Diazepam găsit g/comprimat	Eroare faţă de medie
	pulbere comprimat	Diazepam		
1	0,1000	0,00515	0,009983	0,000001
2	0,0954	0,00481	0,009968	0,000016
3	0,1122	0,00577	0,009996	0,000012
4	0,1241	0,00639	0,009979	0,000005
5	0,0824	0,00424	0,009995	0,000011

$n = 5$ $M = 0{,}009984$ $S = 11{,}7 \cdot 10^{-6}$ $S_m = 5{,}2 \cdot 10^{-6}$
$\alpha = 0{,}95$ $t_\alpha = 2{,}78$ $A = 0{,}009984 \pm 14{,}5 \cdot 10^{-6}$

Legea Lambert-Beer este respectată pentru domeniul de concentraţie ales: 10—150 μg/probă pentru toţi compuşii studiaţi. Pentru domeniul de concentraţie menţionat cantitatea necesară de reactiv, pentru ca reacţia să fie totală este, ca şi în cazul utilizării benzenului, de 1 ml soluţie acid picric 0,5%.

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. chim. VASILE DORNEANU, dr. farm. RODICA CUCIUREANU şi dr. chim. EUGENIA ŞTEFĂNESCU, Facultatea de farmacie—Iaşi.

Tabelul 3

Nr. det.	Cantitate luată în lucru, g		Nitrazepam găsit, g/comprimat	Eroare față de medie
	pulbere comprimat	Nitrazepam		
1	0,1000	0,00246	0,002489	0,00001
2	0,1024	0,00247	0,002498	0,000001
3	0,1248	0,00302	0,002493	0,000006
4	0,1155	0,00279	0,002498	0,000001
5	0,0808	0,00195	0,002499	—

$n = 5$ $M = 0{,}002499$ $S = 5{,}87 \cdot 10^{-6}$ $S_m = 2{,}6 \cdot 10^{-6}$
$\alpha = 0{,}95$ $t_\alpha = 2{,}78$ $A = 0{,}002499 \pm 7{,}22 \cdot 10^{-6}$

În cazul utilizării unor concentrații mai mari de Napoton, Diazepam și Nitrazepam, este atinsă valoarea produsului de solubilitate a picraților formați, compuși care se pot determina gravimetric.

Dintre cele trei benzodiazepine luate în studiu, sensibilitatea reacției este mai mare în cazul Napotonului, datorită bazicității accentuate de azotul aminic, din catena laterală, la atomul de carbon din poziția 2, decît a azotului din ciclul diazepinic.

În cazul utilizării cloroformului, reacția este mai sensibilă pentru Nitrazepam, decît în benzen, ceea ce a permis și determinarea spectrofotometrică a acestuia.

De asemenea, culoarea galbenă a picraților de 1,4-benzodiazepină este stabilă timp de 60 min., timp suficient efectuării determinărilor.

Reacția este interferată de prezența substanțelor organice bazice ca și de urmele de apă.

Metoda s-a aplicat cu bune rezultate la determinarea cantitativă prin spectrofotometrie a Napotonului din drajeuri, a Diazepamului și Nitrazepamului din comprimate.

Analiza unor produse farmaceutice industriale: se cîntăresc cu exactitate probe în jur de 0,1000 g pulbere de drajeu (după îndepărtarea stratului drajefiant) sau comprimat și se aduc cantitativ cu cloroform într-un balon cotat de 50 ml, se agită puternic pentru completa dizolvare a substanțelor medicamentoase și se completează la semn cu cloroform. Se separă de excipienți prin centrifugare, se iau în lucru probe de 0,5 ml și se continuă ca la trasarea curbei-etalon. Rezultatele determinărilor, prelucrate statistic sînt prezentate în tabelele 1, 2 și 3.

Valorile obținute se încadrează în limitele admise de Farmacopeea Română ed. a IX-a: 0,009—0,011 g Napoton/drajeu, Diazepam/comprimat și Norma internă pentru Nitrazepam [2,3].

Concluzii

S-au stabilit noi metode spectrofotometrice de dozare a Napotonului, Diazepamului și Nitrazepamului ca atare și din produsele farmaceutice industriale românești (drajeuri de Napoton, comprimate de Diazepam și Nitrazepam) care au la bază reacția de culoare a acestor 1,4-benzodiazepine cu acidul picric, în cloroform.

Metoda este sensibilă, 10 μg/probă, reproductibilă și ușor de aplicat.

Excipienții din formele farmaceutice nu interferă determinările, rezultatele fiind exacte.

Reacția este interferată de prezența substanțelor organice bazice ca și de urmele de apă.

Bibliografie

1. POPOVICI, I., DORNEANU, V. CUCIUREANU, R., ȘTEFĂNESCU, E. Rev. Chim. 34, nr. 6, 1983, p. 554.
2. *** Farmacopeea română ed. a IX-a, 1976.
3. *** Prospect industria de medicamente „Terapia" — Cluj-Napoca (Nitrazepam).

Intrat în redacție: 25.VI.1982

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI ÎNGRĂȘĂMÎNT PE BAZĂ DE UREE, CU SOLUBILITATE SCĂZUTĂ

Brevet R.S.R. nr. 77415

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui îngrășămînt pe bază de uree, cu solubilitate scăzută.

Conform invenției ureea solidă se supune condensării cu formaldehidă cu concentrația 37%, la temperatura de 20—25°C și pH = 3—3,5, în prezență de acid clorhidric, timp de o oră, produsul de condensare fiind apoi neutralizat, cu Ca CO_3 deșeu de la fabricarea îngrășămintelor complexe azot-fosfor-potasiu.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— eliminarea pierderilor de azot din îngrășămînt, prin spălare;

— asigurarea necesarului de azot pe întreaga perioadă a vegetației;

— reducerea poluării apelor subterane;

— valorificarea $CaCO_3$ deșeu de la fabricarea îngrășămintelor complexe N.P.K.

Dosar nr.: 98367 Int. Cl.[3]: Co5 C9/02
Data înregistrării: 06.07.1979 Titular: Combinatul de
Data publicării: 30.09.1981 îngrășăminte chimice—Arad.

ADITIV PENTRU PROTECȚIA ELECTROSTATICĂ A BENZINELOR

Brevet R.S.R. nr. 79870

Invenția se referă la un aditiv preparat pe baza unui amestec de compuși chimici care este folosit în scopul protecției împotriva încărcării electrostatice a benzinelor.

Aditivul antielectrostatic conform invenției este constituit dintr-un amestec de naftenat — ales dintre naftenat de cobalt, naftenat de mangan și naftenat de plumb și un compus ales dintre alchilensuccinimidă cu $C_{10} - C_{20}$ și/sau alchilsulfonat de calciu cu $C_{10} - C_{20}$, raportul între naftenat și compusul alchilic fiind între 1—6 și 6—1.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— eliminarea riscului apariției incendiilor, exploziilor în cazul utilizării rezervoarelor din material plastic pentru transportul și depozitarea benzinelor;

— posibilitatea măririi vitezei de pompare prin conducte metalice a benzinelor;

— reducerea noxelor poluante din gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă (oxid de carbon), concomitent cu creșterea puterii și reducerea consumului specific de carburanți.

Dosar nr.: 100256 Int. Cl[3]: Co9 K3/16
Data înregistrării: 21.02.1980 Titular: Întreprinderea pentru
Data publicării: 30.09.1982 condiționarea și livrarea produselor chimice și petroliere „Chimpex"—Constanța.

RECENZII

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. U. Uranium. Supplement volume A 5. Spectra. Supplement volume A 7. Analytical chemistry. Determination of the isotopic composition. Biological behavior. Health protection and safety control. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. U. Uraniu. Volum suplimentar A 5. Spectre. Volum suplimentar A 7. Chimie analitică. Determinarea compoziţiei izotopice. Comportare biologică. Protecţia sănătăţii şi măsuri de control.** Springer Verlag, Berlin, 1982.

Tratatul Gmelin s-a îmbogăţit cu două noi volume din seria „Uraniu", astfel că, în prezent, aceasta cuprinde volumul de bază, (publicat în 1936) şi 17 volume suplimentare, apărute între 1975 şi 1982, care aduc în actualitate informaţia ştiinţifică despre acest element, deosebit de important pentru viitorul energetic al omenirii.

Cele două volume recenzate aici, A 5 şi A 7 (volumul A 6 încă nu a fost publicat), tratează aspecte fundamentale ale chimiei uraniului, a căror cunoaştere este importantă pentru operaţiile analitice care însoţesc folosirea acestui element. Volumul A 5 prezintă spectrele de emisie şi absorbţie ale uraniului şi compuşilor săi iar volumul A 7 este consacrat chimiei analitice a uraniului, efectelor sale biologice şi măsurilor de protecţie impuse de aceste efecte.

Volumul A 5 tratează spectrele atomice, spectrele de absorbţie şi luminiscenţă (în compuşi solizi, soluţii şi fază de vapori), spectrele de raze X (spectre de emisie şi spectre Auger), spectrele de fotoemisie (spectre fotoelectronice), spectrele de vibraţie (ale ionului uranil şi ale altor tipuri de compuşi ai uraniului), spectrele de rezonanţă electronică de spin (ale speciilor paramagnetice U(V), U(IV), U(III), etc., spectrele de rezonanţă magnetică nucleară şi spectrele Mössbauer. Spectrele atomice şi spectrele de absorbţie şi fluorescenţă au avut în literatura mai veche un caracter mai mult descriptiv. În prezent, a devenit posibilă interpretarea teoretică aprofundată a naturii spectrelor, ca şi înregistrarea lor în condiţii mult perfecţionate, ceea ce a mărit mult valoarea informaţiilor obţinute şi a permis o mai bună înţelegere a rolului orbitalelor f în comportarea chimică a uraniului (şi prin corelare a altor actinide). Capitolul 1 „Spectre atomice" conţine nu numai datele publicate anterior ci şi cele mai recente date de mare precizie, încă nepublicate, care au permis stabilirea nivelelor energetice ale uraniului şi efectele izotopice asupra spectrelor. Spectrele optice ale compuşilor de uraniu (III) — uraniu (V), în fază condensată, se datoresc tranziţiilor între nivelele 5f, iar spectrele în ultraviolet ale uraniului (VI) sînt atribuite unor procese de transfer de sarcină. Datele prezentate (în numeroase tabele detaliate) sînt corelate cu structura compuşilor de uraniu şi cu gradul de ionizare (U I — U VI). Capitolul 2 „Spectre de absorbţie şi luminiscenţă", se referă la diferite stări de oxidare caracteristice ale uraniului, în diverşi compuşi anorganici şi organometalici, sau ioni în stare solidă, soluţie apoasă şi neapoasă şi chiar în fază de vapori. Spectrele mai multor compuşi sînt ilustrate prin figuri sau tabele şi discutate în detaliu, interpretarea bazîndu-se pe cunoştinţele cele mai actuale. O deosebită atenţie se acordă spectrelor optice ale sărurilor de uranil, cele mai stabile şi mai bine studiate combinaţii ale uraniului. Capitolul 3 „Spectre de raze X" conţine tabele cu date numerice obţinute recent. Sînt redate liniile din seriile K, L, M, N şi se discută apoi spectrele Auger. Capitolul 4, „Spectre de fotoemisie", se referă la un domeniu apărut recent, care permite evaluarea nivelelor energetice ale atomului şi oferă un criteriu experimental de evaluare a datelor obţinute prin calcule teoretice. Capitolul 5, „Spectre de vibraţie" conţine date foarte utile pentru corelarea spectrelor de absorbţie în infraroşu şi Raman, uşor de înregistrat, cu date structurale ca număr de coordinare, configuraţie ionică, lungimi de legătură, etc. Deşi interpretarea completă a spectrelor de vibraţie este dificilă, se pot obţine pe această cale, cu ajutorul unor simplificări, multe informaţii structurale utile, mai ales în procesele de formare a combinaţiilor complexe. Capitolele 6, „Spectre de rezonanţă electronică paramagnetică", 7, „Spectre de rezonanţă magnetică nucleară" şi 8 „Spectre Mössbauer", ocupă un volum mai redus, din cauza rolului încă modest, al acestor tehnici, mai puţin specifice în chimia uraniului.

Volumul A 7 prezintă, în prima parte, chimia analitică a uraniului, care joacă un rol deosebit în controlul proceselor implicate în producerea energiei cu ajutorul reactoarelor nucleare. Controlul analitic este o măsură importantă, impusă de „Tratatul de neproliferare a armelor nucleare" şi necesită metode demne de încredere pentru analiza cantitativă a materialelor fisionabile (compoziţie chimică şi izotopică) în toate etapele ciclului nuclear. Deosebit de utile sînt metodele de analiză prin fluorescenţă cu raze X şi spectrometrie de masă, dar şi metodele clasice (volumetrie, gravimetrie, analiză prin activare) îşi păstrează importanţa. În partea a 2-a a volumului este tratată activitatea biologică a uraniului. Aceasta depinde de compoziţia izotopică, uraniul-233 fiind cel mai periculos dintre izotopi, datorită activităţii specifice foarte mari, cauzate de timpul de înjumătăţire scurt. Trebuie luate măsuri de eliminare rapidă din organism a acestui izotop, dacă a pătruns accidental. Ceilalţi izotopi ai uraniului prezintă toxicitatea obişnuită a metalelor grele. În capitolul 1 este prezentată chimia analitică a uraniului: metode de solubilizare şi dizolvare, metode de separare, metode gravimetrice, volumetrice, electrometrice, absorbţiometrice, spectrometrice, radiometrice, etc. de analiză. Metodele gravimetrice şi redox sînt cele mai sigure. Cercetătorul interesat poate alege dintr-o vastă gamă de metode pe aceea care corespunde cel mai bine nevoilor şi posibilităţilor sale concrete. Capitolul 2 „Determinarea compoziţiei izotopice a uraniului" trece în revistă diverse posibilităţi, între care spectrometria de masă şi metodele radiometrice joacă rolul principal. Capitolul 3 „Comportarea biologică, efecte şi eliminarea din organism a uraniului" este deosebit de interesant. Sînt tratate metabolismul uraniului în organism (absorbţie, distribuţie în sînge şi organe şi retenţie în oase, rinichi şi plămîni), efectele biologice ale incorporării în organism (toxicitate chimică şi efecte radiative), îndepărtarea terapeutică a uraniului din organism (cel mai bine prin complexare cu acizi poliaminopolialchilfosfonici) şi se face o comparaţie între efectele biologice ale uraniului şi toriului. Capitolul 4 „Măsuri de protecţie şi control" discută reglementările în vigoare în diferite ţări, detectarea şi urmărirea concentraţiei uraniului în mediul înconjurător, în aer, în organism şi materiale biologice.

Ambele volume recenzate sînt bine sistematizate, excelent documentate, cu bogate liste bibliografice. Volumele trebuie considerate ca îndreptare, care datorită stilului concis şi a concentrării unui număr mare de informaţii, într-un spaţiu restrîns, nu scutesc specialistul de consultarea literaturii originale, pentru detalii. Citarea literaturii este adusă pînă la sfîrşitul anului 1979, iar în unele cazuri, chiar mai recent. Autorii sînt specialişti direct implicaţi în chimia şi biochimia uraniului, a căror competenţă este ilustrată de calitatea lucrării oferite cititorilor interesaţi.

I. HAIDUC

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Aspecte și tendințe în industria petrochimică

În cel de-al doilea semestru al anului 1982 criza economică mondială s-a făcut tot mai mult resimțită în industria de prelucrare a țițeiului din țările capitaliste. Astfel, numai în industria petrochimică vest-europeană s-au înregistrat pierderi ce au depășit, pe ansamblul anului 1982, 2 mrd. dolari, situație ce a generat dezafectarea a numeroase capacități de producție, cu toate implicațiile sociale pe care o asemenea acțiune le aduce. Nici Canada, nici Japonia și nici S.U.A., țări ce dețineau, de asemenea capacități importante de producție în industria petrochimică, nu au fost scutite de asemenea fenomene, care, în final, s-au soldat cu „raționalizări" de producție la nivel de întreprinderi, concerne, state sau chiar în cadrul unor grupe de țări.

În ceea ce privește perspectiva industriei petrochimice pentru anul 1983, sugestivă este afirmația președintelui Asociației fabricanților de materiale plastice din Europa de vest: „sînt mai puțin optimist acum decît cu un an în urmă, întrucît nu s-au întîmplat lucruri prea multe de atunci".

Oricum, în anul 1982, în cadrul acțiunilor de raționalizare din vestul Europei, s-au închis următoarele instalații de piroliză;

— o instalație cu o capacitate de producție de 345 000 t/an etilenă, aparținînd societății Gulf și amplasată la Rotterdam;
— instalația de cracare nr.5 amplasată la Wilton, în Anglia, aparținînd grupului I.C.I., cu o capacitate de producție de 450 000 t/an etilenă;
— o instalație de cracare, cu o capacitate de producție de 70 000 t/an etilenă, aparținînd grupului Industrias Quimicas Asociadas, amplasată la Tarragona în Spania;
— instalația de cracare G 5, cu o capacitate de producție de 320 000 t/an etilenă, aparținînd grupurilor Shell și B.A.S.F., amplasată la Wesseling în R. F. Germania.

Analizele economice efectuate de numeroși experți din industria petrochimică vest-europeană au dus la concluzia că și după închiderea instalațiilor ce au fost enumerate excedentul de capacități de producție pentru etilenă rămîne încă foarte mare, de ordinul a 50%.

La nivelul anului 1982, producția de etilenă a țărilor vest-europene a atins 10,8 mil. t, în timp ce capacitatea a scăzut, ca urmare a acțiunilor de raționalizare, de la 17 540 mii t/an, la începutul anului 1981, la 16 110 mii t/an, la începutul anului 1982, și, respectiv, la 15 130 mii t/an, la sfîrșitul anului 1982. Consumul de etilenă nu se prevede a crește cu mult peste cel actual, fiind estimat de către compania I.C.L. la 11,5 mil. t, în anul 1990. Aceasta cu atît mai mult cu cît, în partea a doua a acestui deceniu, se prevede că derivații etilenei vor fi importați la prețuri mai avantajoase din țările Orientului Mijlociu și din Canada.

În aceste condiții, apare, în cursul actualului deceniu, un excedent de capacitate pentru instalațiile de piroliză apreciat la minimum 3 mil. t etilenă pe an. Ca urmare, instalațiile vechi și mici din Franța, Italia, R. F. Germania, precum și din celelalte țări vest-europene vor fi închise. Printre acestea figurează și o instalație de piroliză de 360 000 t/an etilenă, aparținînd grupului Bayer, amplasată în Donaugen. Această instalație a funcționat în anul 1982 în campanie pentru cîteva luni și apoi a fost închisă din nou, iar anul acesta se pare că nu va funcționa deloc.

Odată cu închiderea instalațiilor de piroliză, se închid și cele consumatoare de etilenă, pentru a căror producție nu există desfacere și care au generat, de fapt, închiderea primelor.

Astfel, grupul B.A.S.F., odată cu închiderea unor capacități de etilenă de 400 000 t/an, la Ludwigshafen, a închis și instalația de 240 000 t/an polietilenă de joasă densitate și, în anul acesta, va mai închide încă o instalație de 100 000 t/an polietilenă de joasă densitate.

Alte instalații ce se prevăd a fi închise în acest an în R. F. Germania sînt următoarele:

— instalația de piroliză a societății Esso, amplasată la Köln;
— instalația de piroliză a societății Veba, amplasată la Munchmunster;
— instalația de piroliză a societății Marathon, amplasată la Burghausen;
— o instalație de piroliză aparținînd societății U.K.W.

În Franța, se preconizează închiderea în acest an a următoarelor instalații;

— complexul petrochimic al societății Naphtachimie, de la Lavera;
— complexul petrochimic al grupului Ato, de la Feyzin;
— complexul petrochimic al societății C.B.F. Chimie, de la Carling.

Instalația de piroliză de la Lacq, aparținînd grupului Elf, va funcționa atîta timp cît zăcămintele de gaze naturale din regiune îi vor furniza etanul necesar.

În Italia, situația este mai confuză. Din cele două instalații de piroliză din Sardinia, una, de 70 000 t/an, va rămîne închisă, dar pentru cea de-a doua, de 240 000 t/an etilenă, nu s-a luat încă o hotărîre definitivă. La Brindizi se va închide, probabil, instalația de piroliză, de 65 000 t/an, aparținînd grupului Montedison. Nu există certitudine cu privire la continuitatea funcționării instalației de piroliză, de 200 000 t/an etilenă de la Priola, aparținînd, de asemenea, grupului Montedison, și nici privitor la o altă instalație, de 200 000 t/an etilenă, aparținînd grupului Anic, de la Gela-Sicilia.

În Anglia, grupul I.C.I. și-a redus capacitatea de producție a etilenei, așa cum s-a arătat anterior, cu 450 000 t/an, dar se pare că nu este suficient. Anul acesta, grupul Shell va închide instalația de piroliză de la Carrington, cu o capacitate de producție de 140 000 t/an, iar grupul B.P. preconizează trecerea instalațiilor de piroliză pe care le deține, de la folosirea fracțiilor de hidrocarburi lichide la etan, pentru a reduce costul etilenei produse.

În Canada, industria petrochimică se află, de asemenea într-o situație dificilă, care a generat abandonarea multor proiecte de instalații noi în această ramură. Cînd fenomenele de criză s-au accentuat, se aflau într-un stadiu avansat de construcție cîteva mari instalații, ce vor fi puse în funcțiune la mijlocul anului 1984, printre care este de menționat o instalație de piroliză, cu o capacitate de producție de 680 000 t/an etilenă și o instalație de 270 000 t/an polietilenă de joasă densitate, care vor crea, desigur, probleme în legătură cu desfacerea producției.

Dificultăți mari vor apare și în ceea ce privește desfacerea producției de metanol, capacitatea de producție a Canadei crescînd de la 430 000 t/an, în anul 1980, la 810 000 t/an, în 1981, și, respectiv, 1 880 000 t/an, în 1982.

În Japonia, experții apreciază că industria petrochimică întîmpină în prezent cele mai mari dificultăți pe care le-a întîlnit de la înființarea ei, în anii '50, întrucît producția acestei ramuri industriale este într-o continuă scădere. Întrucît cel mai reprezentativ produs al industriei petrochimice îl constituie etilena, evoluția acesteia, reflectînd de fapt evoluția întregii industrii petrochimice, trebuie menționat că în Japonia producția de etilenă a scăzut cu 13%, în 1980, față de 1979, cu 2%, în 1981, față de 1980, și cu 15%, în 1982, față de 1981.

Cele 12 companii japoneze ce produc etilenă au înregistrat în 1981 pierderi în valoare de 110 mil. dolari, iar în anul 1982 pierderi estimate la 75 mil. dolari, lunar.

Industria petrochimică japoneză a pierdut, în ultimii doi ani, competitivitatea internațională de care se bucura înainte, datorită, în principal, importului de țiței la care este constrînsă

să recurgă. Dacă în anul 1970, costul materiilor prime reprezenta 60% din costurile totale de producție a etilenei, în prezent, costul materiilor prime depășește 70% din costul total.

Industria petrochimică japoneză este dezavantajată față de cea nord-americană (S.U.A. și Canada), întrucît acesta din urmă folosește, în mare măsură, pentru obținerea etilenei și propilenei, nu fracțiuni petroliere lichide, ci gaze naturale sau gaze naturale lichefiate, situație în care prețul etilenei este de circa 40% mai redus în S.U.A. și cu 60% mai redus în Canada decît în Japonia.

Este interesant de subliniat faptul că industria chimică japoneză nu a fost profilată în principal pe export. Astfel, în anul 1979, din totalul producției industriei chimice, numai 6,5 au fost exportate, importul atingînd în același an 4,3% din valoarea totală a producției.

În ultimul timp, însă, exporturile de produse au scăzut, iar importurile au crescut simțitor. Astfel, în timp ce în anul 1975 77,3% din importul total de polietilenă de joasă densitate din Asia de sud-est a fost livrat de Japonia, în anul 1979 numai 42,0% din acesta au fost livrate către industria petrochimică japoneză. În schimb, livrările de polietilenă de joasă densitate din S.U.A. în aceste țări au crescut de la 12,2% la 44,3% din importul total al acestor țări, în aceeași perioadă.

În prezent, majoritatea necesarului japonez de etilenglicol, stiren, acrilonitril, dicloretilenă etc. se importă, în timp ce polietilena, polistirenul, polipropilena și policlorura de vinil sînt oferite la export. Din studiile făcute de experții japonezi, rezultă că, în perspectivă, importul de monomeri va continua, în timp ce exportul de polimeri și materiale plastice se prevede a se reduce simțitor. Ei atrag atenția asupra faptului că această situație nu este generată de calitatea inferioară sau de condiții de livrare nesatisfăcătoare pentru produsele japoneze, ci numai de preț. Costurile în Japonia sînt mai mari și, cu toate eforturile foarte mari pentru reducerea acestora, prețurile polimerilor pe piața japoneză sînt cu 20—30% mai mari pentru produsele din producția proprie în comparație cu cele din import.

Atît industria, cît și guvernul japonez apreciază că această recesiune nu este temporară și tratează problema cu toată seriozitatea. În acest sens, organismul de resort din cadrul guvernului, și anume comitetul pentru industria chimică, a inițiat încă din luna aprilie 1981 o serie de studii, cel din urmă, încheiat la sfîrșitul lunii iunie 1982, prevăzînd următoarele măsuri ce vor fi luate pînă în anul 1985:

— reducerea costurilor în toate fazele de fabricație, începînd cu materiile prime și utilități și terminînd cu desfacerea produselor;

— creșterea competitivității producției, prin realizarea unor calități superioare produselor comparabile din alte țări;

— restructurarea producției și a desfacerii ei prin concentrarea producției în instalații eficiente și dezafectarea instalațiilor ineficiente;

— reorganizarea activității de cercetare și dezvoltare pentru realizarea unor produse de calitate superioară și a unor tehnologii cu costuri mai mici;

— înființarea unui subcomitet pentru industria petrochimică, sub auspiciile Ministerului tehnologiei și al comerțului, în iulie 1982, care să coordoneze producția, dezvoltarea și desfacerea producției industriei petrochimice japoneze. Acest comitet, ce a început să funcționeze imediat, a dat în luna decembrie 1982 următoarele recomandări cu privire la reducerea capacităților de producție în industria petrochimică, în procente din capacitățile de producție instalate existente:

— instalații de piroliză	36%
— instalații de polietilenă de înaltă densitate	27%
— instalații de polietilenă de joasă densitate	36%
— instalații de polipropilenă	0%
— instalații de etilenoxid, etilenglicol	27%
— instalații de polistiren	0%
— instalații de stiren monomer	24%
— instalații de acrilonitril	32%
— instalații de policlorură de vinil	24%

În cadrul acestui program, compania Showa Denko a anunțat că va închide instalații de piroliză, cu o capacitate totală de producție de 220 000 t/an etilenă, iar compania Sumitomo, va închide o instalație de piroliză de 100 000 t/an etilenă, ceea ce reprezintă pentru prima 41%, iar pentru a doua 63% din capacitatea totală de producție de etilenă a acestor companii.

Pentru raționalizarea producției de etilenă și derivați, s-au organizat grupe de lucru care să analizeze fiecare instalație în parte. O grupă similară s-a înființat și pentru instalațiile de policlorură de vinil, unde dicloretanul se prevede a fi importat la nivelul de 400 000 t/an, în 1985 și, respectiv, 450 000 t/an, în 1990, ceea ce reprezintă aproximativ 30% din necesarul industriei japoneze de policlorură de vinil.

În ceea ce privește raționalizarea producției de produse clorosodice, aceasta este strîns legată de industria de policlorură de vinil, care consumă peste 30% din clorul produs, majoritatea instalațiilor de electroliză aparținînd celor 17 producători de policlorură de vinil. În legătură cu raționalizarea industriei clorosodice, trebuie subliniat faptul că, conform legilor în vigoare în Japonia, aceasta trebuie să înceteze a mai utiliza celule cu mercur, începînd de la sfîrșitul anului 1984, înlocuindu-le cu celule cu diafragmă sau cu membrane schimbătoare de ioni, proces ce implică o investiție uriașă (circa 850 mil. dolari), situație în care mulți producători vor abandona producția, din lipsă de fonduri de investiții.

În S.U.A., în anul 1983 costurile totale sînt apreciate pentru rafinării la 4,4 mrd. dolari, față de costurile totale ale rafinăriilor pe plan mondial, de 15 mrd. dolari. În ceea ce privește industria petrochimică, acestea vor atinge, în anul 1983, în S.U.A., 2,2 mrd. dolari, față de 9,7 mrd. dolari, pe plan mondial.

În industria de prelucrare a gazelor, costurile totale vor atinge, în S.U.A., în anul 1983, 800 mil. dolari, față de 3 mrd., pe plan mondial, iar în industria combustibililor sintetici, costurile totale vor atinge 1 mrd. dolari, în S.U.A., față de 2 mrd. dolari, cît se estimează pe plan mondial.

Departamentul energiei din S.U.A. estimează că, în anul 1983, 35% din consumul total de energie al acestei țări (73 000 mrd. BTU) vor fi preluate de industrie, din care 25% se va realiza cu ajutorul hidrocarburilor.

Tendința actuală în S.U.A., în domeniul energiei, este de reducere a consumului, în mod continuu, și în special de utilizare a hidrocarburilor în scopuri energetice. Această tendință este confirmată și de reducerea producției țărilor O.P.E.C., de la 32 mil. barile de țiței pe zi, la sub 18 mil. barile pe zi, în ultimii trei ani.

În ultimul timp, însă, și industria de prelucrare a țițeiului din S.U.A. este confruntată cu fenomenul de recesiune economică, un prim efect al acestuia fiind reducerea substanțială a numărului de noi obiective de investiții. Piața nord-americană fiind suprasaturată cu țiței, ca urmare a reducerii consumului, o serie de instalații mici și de eficiență redusă au fost închise, iar restul vor fi închise, în cursul anului 1983.

Experții nord-americani în rafinării estimează că 20—25% din actuala capacitate de prelucrare a acestora, în S.U.A., sînt excedentare și de asemenea, 25—40% din cea a țărilor vest-europene, și, că aceste excedente trebuie lichidate prin închiderea rafinăriilor, unele definitiv și altele parțial.

Oricum, în rafinăriile ce vor rămîne în funcțiune pentru a face față conjuncturii actuale, se vor aduce importante modificări menite, în principal, să reducă consumul energetic propriu al acestora. Acest proces se apreciază că se va desfășura pe plan mondial, ca urmare a tendinței, pe de o parte, de folosire a unor țițeiuri mai grele și cu un conținut mai ridicat de sulf, iar pe de altă parte datorită necesității valorificării superioare a fracțiunilor grele, prin procedee cu consumuri energetice mai mici decît cele actuale.

Asigurarea unei flexibilități mai mari, atît din punctul de vedere al compoziției țițeiurilor supuse prelucrării, cît și al produselor finite rezultate, implică crearea unor linii tehnologice cu capacități industriale mai mari de prelucrare, menite să prelucreze cantități mai mari de fracțiuni grele, în condiții mai eficiente. Această acțiune implică reechiparea sau chiar înlocuirea actualelor instalații de distilare atmo-

sferică și în vid, în rafinăriile care vor supraviețui, întrucît nu toate dispun de capitalul necesar unei asemenea acțiuni. De asemenea, rafinăriile trebuie echipate cu calculatoare, în timp real, care să le asigure flexibilitatea necesară în funcționare, în condiții optime. Unele instalații de distilare vor fi transformate în instalații pentru reducerea viscozității țițeiului.

Datorită înrăutățirii continue a calității țițeiului extras, în sensul utilizării unor țițeiuri cu fracțiuni grele în proporții mai mari decît pînă acum, vor rezulta cantități mai mari de produse negre, așa încît rafinăriile trebuie echipate cu noi instalații, de capacități mari, de hidrocracare, de cracare, precum și pentru alte prelucrări, menite să transforme fracțiunile grele în fracțiuni ușoare.

Procedeele de hidrocracare, menite să elimine sulful și azotul și să hidrogeneze compușii nesaturați, sînt în continuă extindere, în anul 1982 fiind în construcție nu mai puțin de 222 de astfel de instalații. Actualele obiective principale în industria de prelucrare a țițeiului sînt următoarele:

— satisfacerea cererii pieței în produse petroliere și petrochimice, cu un consum minim de țiței;
— nici un produs rezultat din rafinărie nu trebuie să aibă un preț mai mic decît țițeiul folosit;
— în prelucrarea țițeiului, este mai eficient adaosul de hidrogen decît eliminarea de carbon;
— energia necesară prelucrării țițeiului trebuie redusă la minimum și obținută, pe cît posibil, din alte resurse decît țițeiul.

Cantitățile uriașe de hidrogen, ce vor fi necesare în viitoarele rafinării, vor duce la extinderea procedeelor de oxidare parțială a asfaltenelor și la utilizarea gazului de sinteză, obținut prin gazeificarea cărbunelui. Gazul de sinteză va fi utilizat pe scară tot mai mare și la obținerea metanolului, din care poate fi fabricată o benzină de bună calitate prin procedeul Mobil M.T 6. Desigur, realizarea acestor obiective întîmpină dificultăți, mai ales de ordin financiar, dar experții apreciază că rafinăriile ce nu se vor adapta acestor tendințe nu vor putea continua să funcționeze.

În ceea ce privește industria petrochimică, ea este reprezentată astăzi de trei produse de mare tonaj, și anume: etilena, metanolul și amoniacul. În viitorul apropiat, numai țările ce dispun de materii prime ieftine și de energie ieftină vor produce și exporta aceste produse, restul țărilor tinzînd să devină importatoare, chiar dacă acum le produc. Principalele țări exportatoare ale acestor produse se prevăd a fi, în viitorul apropiat: Uniunea Sovietică, Canada, Mexicul, Indonezia, Libia, Arabia Saudită și Iranul. În aceste condiții, S.U.A., Europa de vest și Japonia, care dețin o industrie petrochimică dezvoltată, vor trebui să-și închidă multe din instalațiile existente, precedentul fiind deja creat, așa cum s-a arătat mai înainte, atît în Europa de vest cît și în Japonia.

Experții nord-americani estimează că în prezent capacitatea mondială de producție a etilenei este de circa 50 mil. t la care se adaugă instalații noi, în curs de construcție, în Canada, Mexic, Libia, Arabia Saudită, cu o capacitate totală de circa 7 mil. t/an, ce vor fi puse în funcțiune pînă în anul 1986.

În această situație, în care capacitățile de producție existente nu vor fi utilizate integral niciodată, pînă în anul 2000, S.U.A., Europa de vest și Japonia vor deveni principalii importatori de derivați ai etilenei, dezafectînd propriile lor instalații. Într-o situație similară se vor situa materialele termoplastice (polietilenele, polipropilena, polistirenul, ABS-ul și policlorura de vinil), pentru care Canada, Mexicul, Orientul Mijlociu, Indonezia și Africa de Nord vor deveni principalele producătoare și exportatoare în Japonia, S.U.A. și vestul Europei.

Metanolul, datorită noilor sale utilizări, apreciază aceiași experți, va deveni produsul petrochimic cu cea mai mare dinamică a producției, în acest domeniu, în special în S.U.A. și în Europa de vest, cu atît mai mult cu cît el se poate obține din cărbune.

ECN, 1063/1982, Hydroc. Process, 11/1982.

M.L.

• tehnico-științifice

Procedee neconvenționale pentru obținerea olefinelor (II)

În nota cu același titlu din numărul anterior al Revistei de chimie au fost prezentate succint procedeele neconvenționale pentru obținerea olefinelor, folosind ca materii prime țițeiul brut sau fracțiunile grele rezultate din prelucrarea acestuia, cu un consum mai redus de hidrocarburi. În această notă vor fi prezentate alte noi procedee neconvenționale pentru obținerea olefinelor, folosind, însă, ca materii prime, alte resurse decît țițeiul și derivații acestuia.

Un prim procedeu, ce prezintă interes, deși a fost pus la punct doar în fază de laborator, îl constituie procedeul de metanoliză rapidă a cărbunelui, realizat de un grup de cercetători ai laboratorului național de la Brookhaven din statul New York.

Ei au constatat că, prin trecerea cărbunelui pulverizat într-un curent de metan printr-un reactor tubular, la temperatura de 825—900°C și la presiuni variind între 35 și 70 at, rezultă importante cantități de etilenă, hidrocarburi aromatice și uleiuri ușoare, randamentul în etilenă crescînd pe măsură ce presiunea de lucru scade. Din determinările făcute, a rezultat că în proces nu apare un consum net de metan, cantitățile de metan rezultate fiind echivalente cu cele introduse. Ținînd seama de faptul că procedeul este analog cu cel de hidropiroliză rapidă a cărbunelui, el a fost denumit de autori procedeul de metanoliză rapidă a cărbunelui.

Pentru experimentări, s-a folosit drept reactor o țeavă din inconel cu diametrul interior de 25 mm și o lungime totală de 2,4 m, în care cărbunele utilizat a fost un cărbune sub-bituminos, din New Mexico, cu următoarea compoziție:

— carbon	60 %
— hidrogen	4,2%
— oxigen	16,8%
— azot	1,2%
— sulf	0,8%
— cenușă	17,0%

Metanul utilizat a fost preîncălzit la temperatura de reacție și introdus apoi pe la partea de sus a reactorului, de unde, în amestec cu pulberea de cărbune, parcurge reactorul de sus în jos, în cădere liberă.

La baza reactorului se află un recipient de separare, menținut la temperatura de 250—300°C, în care, din produsele de reacție, se separă cărbunele nereacționat și gudroanele. Gazele separate sînt răcite în două răcitoare ce funcționează la temperaturi diferite, fiecare din ele fiind echipat cu cîte un recipient pentru separarea fracțiunilor lichide condensate.

Durata de ședere a cărbunelui în reactor a variat între 2,4 și 7,7 s, iar mărimea granulelor de cărbune a variat între 50 și 150 μ.

Din experimentările efectuate, au rezultat următoarele:

— dacă în reactor se introduce numai metan, la temperatura de 900°C și la presiuni între 14 și 35 at, nu se formează nici o hidrocarbură superioară;
— dacă în locul metanului se introduce heliu pentru antrenarea pulberii de cărbune, la temperaturi între 875 și 900°C și la presiuni de 35—70 at, se formează metan, în proporție de 9,2% (raportat la cantitatea de carbon existent în cărbunele introdus), precum și mici cantități de etan (pînă la 1,5%);
— dacă piroliza cărbunelui decurge în atmosferă de heliu, la temperatura de 850°C și presiunea de 70 at, se formează etilena (4,9%), etan (0,5%) și benzen (1,3%).

Dacă se folosește metanol, ca gaz de antrenare a cărbunelui, în procesul de piroliză, la temperaturi variind între 825 și 900°C, se constată că la presiuni mai mari de 70 at, nu se formează etilenă.

Randamentul în etilenă crește de la 4,3% la 35 at, la 7,1% la 14 at, la 8,3% la 7 at, și respectiv la 10,5% la 3,5 at, în ultimul caz temperatura de reacție fiind de 825°C. Randamentul în etan crește de la 3,5% la 35 at, la 3,9% la 14 at.

Propanul a fost pus în evidență numai în experimentările în care presiunea de lucru a fost de sub 7 at.

Randamentul în hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xileni) a variat între 6,5 și 3,3%, acesta din urmă fiind atins la presiunea de lucru de 3,5 at. Cantitatea de uleiuri rezultate crește odată cu scăderea presiunii, cantitatea maximă fiind de 13,1%:

— dacă se compară piroliza în prezența heliului cu piroliza în prezența metanului, în aceleași condiții de lucru și de timp de ședere (35 at, 900°C și 3,7s), se constată că randamentul în etilenă este de 2,4 ori mai mare în prezența metanului decît în prezența heliului, iar cantitatea totală de fracțiune C 2—C 3 (etilenă, etan și propan), de 4,3 ori mai mare. În mod similar, cantitatea totală de hidrocarburi lichide este de 6 ori mai mare în prezența metanului decît în prezența heliului, așa încît, pe ansamblu, cantitatea totală de hidrocarburi gazoase și lichide, rezultate prin piroliza cărbunilor, este de 5,1 ori mai mare cînd aceasta are loc în prezența metanului, și nu a heliului;

— la presiuni de lucru mai reduse (7 at), în aceleași condiții de temperatură (850—900°C) și de durată de ședere (1,8 s), cantitatea totală de hidrocarburi C 2—C 3, rezultată prin piroliză, este de 1,9 ori mai mare în prezența metanului față de heliu, cantitatea de hidrocarburi lichide de 7,9 ori mai mare, iar cantitatea totală de hidrocarburi de 3 ori mai mare;

— la presiunea de 3,5 at, se obține un randament optim de piroliză, cantitatea de carbon rezultată sub formă de hidrocarburi atingînd pînă la 30% din cea introdusă sub formă de cărbune în piroliză, în prezența metanului;

— dacă în locul metanului se folosește hidrogenul, la temperaturi de 900°C și presiuni de 70 at, o mare parte din carbonul existent în cărbune se transformă în metan (48,2%) și în hidrocarburi aromatice (6,7%) dar nu se formează alte hidrocarburi gazoase sau lichide;

— din măsurători mai precise, rezultă că, în cazul pirolizei cărbunelui în atmosferă de metan, cantitatea de metan rezultată din piroliză este mai mare decît cea introdusă, diferența (circa 7% din carbonul existent în cărbune se transformă în timpul pirolizei în metan) fiind comparabilă cu metanul rezultat din piroliza cărbunelui în atmosferă de heliu, la aceeași presiune și temperatură de lucru. Un bilanț și mai exact al carbonului, hidrogenului și oxigenului, pe ansamblul pirolizei, indică formarea metanului în procesul de metanoliză a cărbunelui, cu un randament de 5,5%. Mecanismul de formare a unei cantități suplimentare de etilenă în timpul pirolizei cărbunelui, în prezența metanului, nu este încă elucidat, posibile fiind următoarele trei mecanisme:

— formarea unor radicali liberi din carbon, care reacționează cu metanul, cu formare de etilenă;

— carbonul se comportă ca un catalizator în cracarea metanului, formînd radicali liberi, ce se recombină sub formă de etilenă;

— cărbunele deplasează echilibrul de piroliză a metanului care reacționează, formînd etilena;

Cercetările privind mecanismul de reacție continuă, acesta fiind mult mai complicat decît apare în această etapă. Oricum, procedeul descris apare a fi foarte atrăgător pentru a putea fi aplicat industrial. Gudroanele și reziduurile de cărbune pot fi arse pentru obținerea aburului, iar excesul de metan rezultat, valorificat de asemenea. Oxidul de carbon și hidrogenul separate din gazele reziduale pot fi folosite ca gaz de sinteză. Desigur, cercetările continuă pentru optimizarea procedeului, dar obținerea din cărbune a unei fracțiuni C2—C3 cu un randament de 13,6%, a unei fracțiuni aromatice cu un randament de 5% și a uleiurilor cu un randament de 10% permit să se facă următoarea estimare preliminară:

— Venit net/t cărbune, la prețurile 1982	101,71	dolari
— Cheltuieli totale/t cărbune	48,18	dolari
din care:		
cărbunele	20	dolari
manoperă, întreținere, utilități	10	dolari
amortizări	18,18	dolari
— Beneficiul brut pe tona de cărbune	48,18	dolari
— Beneficiul net după impozite	26,77	dolari

Chiar dacă prețul etilenei și al benzenului vor suferi scăderi, există destule rezerve în beneficii care să permită menținerea funcționării, în condiții rentabile, a unor astfel de instalații. Oricum, atît experimentările, cît și analizele economice făcute, trebuie adîncite pentru a se stabili, pe de o parte, condițiile optime de funcționare și sortul cel mai indicat de cărbune, (cercetătorii nu au lucrat decît cu un singur sort), iar pe de altă parte, eficiența procedeului, în funcție de variația costului surselor de țiței, respectiv limita minimă a prețului acestuia la care etilena și hidrocarburile aromatice rezultate, costă mai puțin decît cele obținute prin metanoliza rapidă a cărbunelui.

Oricum, procedeul descris are un mare merit, și anume acela de a demonstra o posibilitate tehnologică de a obține olefine inferioare din cărbune. Un alt procedeu pentru obținerea olefinelor tot din cărbuni, prin intermediul metanolului a fost pus la punct, în fază de laborator, la universitatea din Kyoto, Japonia. Și aceste cercetări au fost generate de creșterea prețului etilenei obținute prin piroliza benzinei și de temerea, de altfel justificată, că creșterea în continuare a prețului țițeiului și a derivatelor sale va face imposibilă obținerea de produse petrochimice, fapt ce s-a și întîmplat în anii 1980—1982. Numai că, la elaborarea oricărui calcul economic privind eficiența unui procedeu și evoluția costului produsului rezultat, în perspectivă, trebuie să se țină seama de faptul că nu există un preț extern unic, valabil în toată lumea, pentru produsele petrochimice, iar erorile de estimare privind evoluția prețurilor, pe zone geografice, pot deforma și mai mult concluziile studiilor de prognoză. Este interesant de prezentat o prognoză privind evoluția costului etilenei în dolari/t pînă în anul 1990, pe zone geografice:

Anul	Zona	Preț etilenă, dolari/t
1981	S.U.A.	500
	Canada	290
	Japonia	748
1985	S.U.A.	748
	Canada	448
	Japonia	1000
	Arabia Saudită	252
1990	S.U.A.	1120
	Canada	740
	Japonia	1230
	Arabia Saudită	252

Din examinarea acestor cifre, este evident că o serie de țări ce produc acum etilenă prin procedeele convenționale vor renunța la obținerea ei, producția de etilenă concentrîndu-se și dezvoltîndu-se numai în zonele care dispun de materii prime ieftine (gaze petroliere, gaze naturale, bogate în etan și propan etc.).

Cercetătorii japonezi, pornind de la aceste considerente, și-au axat cercetările pe obținerea olefinelor din metanol cu ajutorul unor zeoliți modificați, aceasta cu atît mai mult cu cît de conversia metanolului, la olefine s-au ocupat și alte companii, mai ales în țările ce dețin zăcăminte mari de cărbune. Astfel, companiile Mobil, African Explores și BASF au anunțat experimentări în instalații semiindustriale pentru conversia metanolului în olefine iar un grup de cercetători de la Universitatea din Texas, folosind un catalizator mai activ, susțin că au mărit eficiența procedeului. Din ce se cunoaște pînă acum, selectivitatea trecerii carbonului din metanol în etilenă este de circa 40%, iar din estimările economice efectuate, rezultă că ea trebuie să fie minimum 50—60%, pentru ca eficiența obținerii etilenei din metanol să fie comparabilă cu cea a etilenei rezultate din piroliza benzinei. Autorii studiului privind utilizarea metanolului la obținerea olefinelor apreciază că în prezent metanolul se bucură de o conjunctură extrem de favorabilă, în legătură cu dezvoltarea producției, datorită noilor

procedee de obținere a etilenglicolului, acetatului de vinil, anhidridei acetice, stirenului, etanolului și metil*terț*butileterului, care vor duce la o dezvoltare rapidă a producției; această dezvoltare va aduce cu sine și îmbunătățiri în tehnologia sintezei metanolului în instalații de capacități mari care vor reduce costul produsului. În prezent, catalizatorii utilizați la conversia metanolului în etilenă prezintă încă o serie de dezavantaje. În vederea creșterii selectivității catalizatorului la etilenă, pînă la 50%, cum este cazul catalizatorului II SM 34 produs de compania Mobil Oil, se folosesc catalizatori cu pori mici, care scurtează durata de utilizare a acestora, datorită depozitelor de cocs ce se formează la suprafața lor. Dacă se folosesc catalizatorii cu porii mari (cum este cazul catalizatorului ZSM-5), selectivitatea la etilenă scade (randamentul în etilenă atinge abia 6,4%) dar viața catalizatorului crește considerabil. Prin tratarea catalizatorului ZSM-5 cu trimetilfosfină și ridicarea temperaturii de lucru la 600°C selectivitatea acestuia la etilenă crește (randament în etilenă 16,2%).

Cercetătorii japonezi au experimentat două tipuri de zeoliți, pe care i-au denumit tip I și tip II. Zeolitul de tip I a fost activat prin tratare cu o soluție diluată de hidroxid de tetrametilamoniu, la 187°C, timp de 2 ore. În aceste condiții, selectivitatea la olefine a crescut la peste 86%, iar viața catalizatorului a fost prelungită de peste 2 ori. Zeolitul de tip II este un zeolit din clasa ZTM-5 modificat, care, lucrînd la temperaturi mai joase (300°C), asigură o selectivitate la olefine de 87%. Catalizatorii astfel preparați au fost succesiv încercați într-un reactor tubular în conversia metanolului ce a avut loc la presiunea atmosferică în amestec cu azotul, la o concentrație de 12—20 moli % metanol, la temperaturi între 300 și 400°C. În cazul catalizatorului de tip I, în primele 11 ore de funcționare a reactorului, gradul de conversie a metanolului a fost de 100% la olefine, după care, formarea de olefine a scăzut progresiv, în dauna formării dimetileterului și a creșterii conținutului în metanol nereacționat, fapt ce a indicat o reducere a activității catalizatorului, datorită acumulării de depozite de carbon pe suprafața acestuia. Refacerea activității catalizatorului s-a realizat prin arderea carbonului rezidual de pe suprafața acestuia, cu ajutorul unui curent de aer. În cazul catalizatorului de tip II, gradul de conversie a metanolului este mai mic, însă procentul de olefine, rezultat este cu puțin mai mare, așa cum rezultă și din tabelul 1.

O estimare economică preliminară, pentru o instalație de etilenă, cu o capacitate de producție de 450 000 t/an etilenă, duce la concluzia că, în cazul folosirii catalizatorului de tip I, costul etilenei revine la circa 50% din cel al etilenei obținute prin procedeele convenționale, chiar în condițiile prețurilor din S.U.A., din anul 1981.

Tabelul 1

	Catalizator tip I	Catalizator tip II
— Temperatura de lucru, °C	400	300
— Concentrație în metanol, %	12	20
— Gradul de conversie a metanolului,	100	75,7
— Gradul de conversie a metanolului la hidrocarburi, %	100	12,6
— Produse rezultate: olefine C2—C4, %	80,6	81,3
Dintr-o tonă de metanol rezultă:		
— Etilenă, kg	61,68	127,57
— Propilenă, kg	133,96	185,30
— Metan, kg	11,76	4,08
— Propan, kg	4,52	5,36
— Fracțiune C_4, kg	134,0	66
— Fracțiune C_5, kg	57,8	10,37
— Hidrocarburi aromatice	0	12,0

Deși cele două procedee de obținere a olefinelor prin metode neconvenționale, descrise pot fi considerate doar ca un început, trebuie subliniat faptul că ele trebuie privite ca un început bun, și alături de celelalte procedee, descrise anterior, ele constituie căi noi, pe care cercetătorii din industria chimică le perfecționează continuu în vederea reducerii consumului de țiței și a obținerii de olefine cu costuri cît mai reduse, contracarînd astfel, prin tehnologii noi, efectele negative ale crizei mondiale economice, generată, în mare măsură, de creșterea spectaculoasă și nejustificată a prețului țițeiului. Oricum, prin introducerea în practica industrială a noilor procedee neconvenționale de obținere a olefinelor, actualele instalații de piroliză, ce funcționează pe baza procedeelor convenționale, devin tot mai ineficiente și va trebui sau să fie modificate, sau să fie înlocuite.

Hydroc. Process, 11/1982

M.L

Un nou produs petrochimic — diamina C 10

Diamina C 10, respectiv metilnonandiamina (MND), prezintă un interes deosebit la prepararea poliamidelor, datorită faptului că acestea sînt mult mai rezistente la acțiunea apei și, respectiv, la spălare, decît policaprolactama, ele putînd fi utilizate atît în industria textilă cît și într-o serie de aplicații tehnice.

Pornind de la aceste constatări, un grup de cercetători, de la compania Phillips Petroleum, au realizat, la nivel de instalație-pilot, un procedeu de obținere a diaminelor, pornind de la acrilonitril și izobutilenă. Procedeul elaborat cuprinde următoarele 4 faze: sinteza dinitrilului, recuperarea dinitrilului, hidrogenarea dinitrilului și recuperarea aminei.

În prima fază, acrilonitrilul și izobutilena reacționează într-un solvent, alcătuit dintr-un amestec de nitrili C 7, cu formarea unui amestec de dinitril C 10. Procedeul decurge într-un reactor, echipat cu dispozitiv de amestecare. După terminarea reacției, produsele rezultate sînt răcite cu recuperarea izobutilenei nereacționate care se recirculă în reactor. Produsele de reacție răcite (un amestec de acrilonitril nereacționat, nitril C 7, dinitril C 10 și produse grele), sînt trecute în faza a doua de recuperare a dinitrilului C 10. Această recuperare se realizează cu ajutorul a două coloane de distilare, cu funcționare discontinuă. În prima coloană, pe la partea superioară a acesteia se separă izobutilena reziduală, acrilonitrilul și nitrilii C 7, care se colectează în vederea reciclării, iar produsele ce se separă pe baza primei coloane sînt introduse în cea de-a doua coloană.

Pe la partea superioară a celei de-a doua coloane se separă nitrilii C 7 reziduali, dimerii acrilonitrilului, și dinitrilii C 10, aceștia din urmă fiind supuși hidrogenării.

În faza a treia, are loc hidrogenarea dinitrililor C 10, pentru obținerea diaminelor corespunzătoare. Hidrogenarea are loc în prezența amoniacului anhidru, care împiedică formarea de amine secundare și terțiare, și în prezența unui catalizator de hidrogenare. După terminarea reacției, masa de reacție este răcită și hidrogenul este separat și recuperat. Cea de-a patra fază a procesului, și anume recuperarea diaminei C 10, se realizează cu ajutorul a 3 coloane de distilare. În prima coloană de distilare are loc recuperarea amoniacului, care se reciclează, iar în următoarele 2 coloane are loc separarea diaminei C 10 de diaminele inferioare și de produsele mai grele.

Reacția de sinteză a dinitrilului decurge la temperatura de 275°C și la presiunea de 175 at, durata reacției fiind de 36 min. În reacție, se introduce o cantitate mică de soluție de oxalat de potasiu (100 p.p.m., față de acrilonitril) pentru a împiedica izomerizarea 5-metil-5-hexen-nitrilului la 5-metil-4-hexen-nitril, care este un precursor nedorit pentru izopropilendinitrilul și izopropildiamina.

În aceste condiții, gradul de conversie a acrilonitrilului este de 50%, iar randamentul în dinitril este de 73%, din cantitatea de acrilonitril reacționată; viteza de formare a dinitrilului este de 0,7 kg/h. l volum reactor.

În reacția de recuperare a dinitrilului, prima coloană de distilare funcționează la 2 presiuni. Într-o primă etapă, distilarea are loc la presiunea atmosferică, situație în care, izobutilena reziduală și cea mai mare parte din acrilonitrilul nereacționat se separă pe la partea superioară a coloanei. După terminarea acestei operații, presiunea în coloană este redusă la 200 mm Hg., presiune la care distilarea este terminată pentru eliminarea urmelor de acrilonitril și a separării nitrililor C 7, în vederea reciclării acestora.

Fracțiunea ce rămîne la baza coloanei, conținînd un concentrat de nitril C 10, este introdusă în cea de-a doua coloană de distilare. Și această coloană funcționează la 2 presiuni de lucru. Într-o primă etapă, ea funcționează la presiunea de 40 mm. Hg, pentru separarea urmelor de nitril C 7, iar după aceea, la presiunea de 2 mm. Hg pentru distilarea dinitrilului C 10.

În faza de hidrogenare, care decurge la presiunea de 100 at, și temperaturi între 120—150°C, se folosește drept catalizator ruteniul pe suport de alumină. Procesul decurge într-un solvent convenabil, în prezența amoniacului, care, așa cum s-a mai arătat, împiedică formarea de amine secundare și terțiare. Reacția de hidrogenare decurge, practic, cantitativ.

După răcirea masei de reacție și separarea excesului de hidrogen, masa de reacție este destinsă, pentru recuperarea amoniacului și apoi, pentru recuperarea solventului, cu ajutorul unei coloane de distilare. Această coloană funcționează la 2 presiuni de lucru. Într-o primă etapă, la presiunea de 30 mm Hg, are loc eliminarea solventului și a dimerilor hidrogenați. În a doua fază, presiunea de lucru este redusă la 5 mm Hg, cînd are loc separarea diaminelor C 10 de dimerii și trimerii acestora. Produsul rezultat este un amestec de 88—92% 5-metil, 1,9 nonandiamină și restul de 2,4-dimetil-1,8 octandiamină. Poliamidele preparate din acest produs cu o serie largă de acizi bibazici, se caracterizează prin proprietăți superioare celor obținute prin polimerizarea caprolactamei. În mod deosebit, poliamida obținută din diamina C 10 și acid tereftalic are proprietăți de rezistență la apă și la temperaturi ridicate, care fac pe cercetători să aprecieze că vor permite extinderea foarte rapidă a utilizării acesteia în industria textilă. De asemenea, datorită faptului că în comparație cu alte poliamide, își păstrează mai bine proprietățile mecanice și electrice, se apreciază că ea poate fi utilizată pe scară largă și în industrie.

O altă utilizare ce se întrevede pentru diamida C 10 este trecerea acesteia în diizocianat, prin tratare cu fosgen și prepararea unor poliuretani, prin condensarea acestui diizocianat cu polioli. Poliuretanii astfel obținuți prezintă avantajul că nu se îngălbenesc sub acțiunea razelor ultraviolete și sînt mai puțin toxici decît cei fabricați din toluen diizocianat. Ei pot fi folosiți la fabricarea lacurilor, datorită proprietăților superioare pe care le prezintă.

Fabricarea diaminei C 10 implică o instalație confecționată din materiale rezistente la coroziune și complet dotată cu aparate de măsură și control, care este costisitoare, amortizarea acesteia avînd o pondere mai mare în costul diaminei și în mod corespunzător în eventualul preț de vînzare. Ca urmare, costul diaminei este influențat, în mare măsură, de capacitatea de producție a instalației, de la 4 000 $/t, în cazul unei instalații de 4 500 t/an diamină, la 2600 $/t, în cazul unei instalații de 18 000 t/an. La capacități mari, prețul poliamidelor realizate cu diamina C 10 este comparabil cu cel al nylonului 6, situație în care se apreciază că produsul va fi industrializat într-un viitor apropiat.

Hydroc. Process, 11/1983.

M.L.

Un nou procedeu de fabricare a clorurii de vinil/sodă calcinată

Societatea Aczo Zout Chemie a pus la punct un nou procedeu de preparare a clorurii de vinil/sodă calcinată. Acesta, în contrast cu procedeul convențional de preparare a clorurii de vinil, care utilizează clorul de la electroliza sării, utilizează abur la presiune medie și bioxid de carbon, în loc de electricitate. Consumul general de energie al noului procedeu este jumătate față de cel al procedeului convențional. Procedeul constă dintr-un sistem cu mai multe cicluri de reacții în vrac, care au loc la presiuni și temperaturi moderate, în reactoare mult mai puțin complexe decît sistemele de electroliză. Se utilizează un sistem de cataliză omogen, care conține trietilenamină—acid clorhidric, iod și clorură de cupru (II) într-un solvent pe bază de adiponitril. Acest fluid este circulat într-un sistem de catalizator pe bază de ulei și absoarbe etilena sub presiune. După iodoclorurarea etilenei și conversia la diclorura de etilenă, aceasta este stripată din fluid cu abur și prelucrată pentru cracarea în clorură de vinil.

Fluidul de catalizator este apoi oxidat cu aer într-un reactor proiectat special și trietanolamina formată este îndepărtată cu bioxid de carbon. Trietanolamina reziduală din fluid este neutralizată cu acid clorhidric gazos și trietanolamina—acid clorhidric este recirculată în fluidul de catalizator.

Fluxul de bioxid de carbon care conține trietanolamină este contactat cu apă într-o coloană în contracurent, rezultînd o soluție foarte concentrată de trietanolamină—H_2CO_3. Aceasta reacționează cu sarea solidă într-un cristalizor de sodă calcinată, pentru a produce soda calcinată, care este apoi concentrată prin evaporare. Sarea nereacționată este recuperată ca un solid, iar trietanolamina—H_2CO_3 neconvertită este recuperată ca trietanolamină și bioxid de carbon gazos. Soda poate fi calcinată pentru a obține sodă calcinată densă sau poroasă, iar apa și bioxidul de carbon pot fi reciclate la ciclul de trietanolamină.

ECN nr. 1067, ian. 1983, p. 14.

L.B.

Fabricarea fosfatului de amoniu tehnic

Cea mai mare parte a fosfatului monoamoniacal este utilizată ca îngrășămînt, dar există o cerere nu prea mare, dar importantă pentru acest produs, însă mai pur sau de calitate tehnică, care se utilizează în special pentru stingerea focului, sau ca întîrzietor de flacără pentru țesături și izolații. Există două căi de a produce MAP tehnic, ambele implicînd reacția acidului fosforic cu amoniacul. În prima se utiliza acid fosforic, obținut din fosfor elementar, așa-numitul acid fosforic termic, iar în a doua se utilizează acidul fosforic de cale umedă purificat. Societatea Agrico Chemical Co. din S.U.A. a pus la punct un nou procedeu de fabricare a MAP care utilizează acidul fosforic de cale umedă, dar care nu a fost purificat anterior, și amoniac. În acest caz, reacția are loc în trepte, astfel încît impuritățile prezente sînt îndepărtate în timpul secvențelor de reacție. În prima treaptă, acidul fosforic reacționează cu o cantitate controlată de amoniac, astfel încît se formează un precipitat în aproximativ 30 min. Apoi se adaugă amoniac pentru a urca *p*H-ul amestecului la 4—5. Astfel, impuritățile prezente formează aglomerații suspendate în soluția de MAP. Aglomerațiile de impurități sînt apoi îndepărate prin filtrare. Prin evaporarea unei părți din apa soluției, cristalele de MAP pot fi precipitate și recuperate prin centrifugare. Soluția slabă de MAP care rămîne după centrifugare poate fi reconcentrată și astfel se mai recuperează încă MAP, sau poate fi reciclată la prima treaptă de amonizare. Se poate, de asemenea, obține fosfat diamoniacal (DAP), dar este necesară o treaptă de amonizare în plus.

Phosphorus and Potassium, nr. 123, ian-febr. 1983, p. 42.

L.B.

Fabricarea acidului fosforic

O nouă instalație de fabricare a acidului fosforic a fost construită de societatea Scotish Agricultural Industries (SAI) la Leith Works. Această instalație cu un singur rezervor înlocuiește reactorul cu mai multe rezervoare existent și astfel se obține o creștere a randamentului de conversie cu 1%, o reducere a cantității de acid sulfuric în exces cu 25%, o economie de energie datorită posibilității de a utiliza rocă nemăcinată și o reducere substanțială a consumului de abur în treapta de evaporare, prin producerea acidului filtrat cu concentrații mai mari decît s-a obținut anterior.

Roca fosfatică și acidul sulfuric reacționează într-un singur rezervor fără compartimente interne. Căldura de reacție este îndepărtată prin extragerea aerului de la suprafața nămolului din reactor. Gazele de evacuare din reactor trec printr-un sistem de spălare Venturi, pentru a îndepărta compușii cu fluor și sînt apoi evacuate cu ajutorul unui ventilator.

Singurul agitator central este astfel proiectat încît să asigure o turbulență mare în zona unde se introduce roca fosfatică și o viteză mare de circulare.

Răcirea în reactor se obține prin extragerea aerului, la presiune atmosferică, de pe suprafața de nămol și în acest scop există trei răcitoare cu suprafața

compactă. Acestea se rotesc cu 1000 rot./min și proiectează un flux de picături de nămol în curentul de aer. În acest fel, întregul conținut al reactorului este pulverizat în fluxul de aer aproximativ la fiecare 10 min.

Phosphorus and Potassium nr. 123, ian-febr. 1983, p. 37.

L.B.

Îmbogățirea rocii fosfatice cu conținut mare de MgCl

În prezent, se găsește din ce în ce mai mult pe piață rocă fosfatică cu un conținut scăzut de P_2O_5 și o cantitate mare de impurități. Una din impuritățile prezente în zăcămintele de calitate inferioară este magneziul. care este conținut în mineralele de carbonați. Aceste minerale au diferite efecte la prelucrarea rocii fosfatice. De exemplu, în timpul acidulării cu acid sulfuric sînt necesare cantități mai mari de acid sulfuric și de agenți de îndepărtare a spumei. În acidul fosforic produs, precipită o sare insolubilă de magneziu, care poate să se depună în timpul depozitării; de asemenea, poate fi afectată filtrabilitatea gipsului obținut ca produs secundar. Bureau of Minas din S.U.A. a făcut cercetări pentru a scădea conținutul de magneziu din minereul de calitate inferioară. Astfel s-a găsit că o oarecare cantitate de magneziu poate fi îndepărtată din probe prin flotarea fracțiunii mai mici de 150 mesh. Pentru a obține concentrate potrivite pentru prelucrare probele au fost supuse la încercări de plutire-scufundare și de flotare. Pentru flotare s-au utilizat mai multe procedee. De exemplu pentru flotarea dolomitei înainte de flotarea fosfatului s-a utilizat acid fosforic; de asemenea, s-a studiat spălarea înainte de flotarea dolomitei. Rezultatele cercetărilor au indicat faptul că nu există un reactiv capabil să îndepărteze selectiv dolomita. Prin flotarea fosfatului se pot obține concentrații care conțin 28,97 — 29,8% P_2O_5 cu 1,2—1,36% MgO. S-a încercat și lesierea concentratelor cu SO_2 și s-a constatat că se reduce astfel conținutul de MgO.

Phosphorus and Potassium nr. 123, ian-febr. 1983, p. 41.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Kanegafuchi Chemical Industry din Japonia a hotărît să mărească producția de rășini pe bază de metacrilat de metil-butadienă-stiren (MBS) de la 18 000 la 20 000 t/an, datorită cererii crescute a acestora în Europa de vest. Aceste rășini se utilizează în special pentru armarea sticlelor de PVC.

ECN nr. 1063, dec. 1982, p. 17.

L.B.

O nouă instalație de acid sulfuric va fi construită de societatea Davy Mc Kec AG la Lavala, în Grecia. Instalația va intra în funcțiune în anul 1984, va avea o capacitate de 700 t/zi acid sulfuric și va utiliza tehnologia lui Davy. De asemenea, societatea KTI din Olanda va construi în Grecia o instalație de amoniac cu o capacitate de 400 t/zi, care va utiliza tehnologia Ammonia Casale și va intra în producție în anul 1986.

ECN nr. 1063, dec. 1982, p. 17.

L.B.

Societatea Bangladesh Chemical Industries Corporation va construi la Chittagong un complex de amoniac/uree care va produce 1000 t/zi amoniac și 1 700 t/zi uree. Complexul va costa aproximativ 470 mil. dolari.

ECN Nr. 1067, ian. 1983, p. 18.

L.B.

Un nou complex de îngrășăminte va intra în funcțiune în India, la Holdia. Complexul va produce 163 000 t/an N-amoniac, 79 000 t/an N-uree, 375 000 t/an nitrofosfat și diferiți acizi necesari, cum sînt acidul sulfuric, acidul azotic și acidul fosforic.

Nitrogen nr. 141, ian-febr. 1983, p. 14.

L.B.

În Filipine, la Isabel, a intrat în funcțiune noul complex de îngrășăminte care a fost prevăzut să coste aproximativ 300 mil dolari. Capacitățile de producție vor include o instalație de sulfat de amoniu de 169 000 t/an, bazată pe procedeul Struthers Wells, o instalație de îngrășăminte NP și NPK granulate și, în plus, instalații pentru fabricarea acidului sulfuric și a acidului fosforic.

Nitrogen nr. 141, ian-febr. 1983, p. 14.

L.B.

Societatea Virginia Chemicals va construi în Brazilia o instalație pentru fabricarea aminelor, care sînt utilizate la prepararea ierbicidelor, în valoare de 38 mil. dolari. Instalația va utiliza tehnologia pusă la punct de Viginia Chemicals și va intra în funcțiune în anul 1986.

ECN nr. 1068, febr. 1983, p. 30.

L.B.

U.R.S.S. a planificat extinderea capacităților de fabricare a îngrășămintelor. Astfel, pînă la sfîrșitul anului 1985 va cumpăra noi instalații de amoniac, fiecare instalație avînd o capacitate de 360 t/zi. R. S. Cehoslovacă va furniza reformerul, Japonia compresoarele și U.R.S.S. ciclul de sinteză. În domeniul ureei, U.R.S.S. va continua cooperarea cu R. S. Cehoslovacă. Aceasta a furnizat deja în U.R.S.S 12 instalații de uree cu o capacitate de 1 000 t/zi și va mai furniza încă 4 instalații, tot cu o capacitate de 1 000 t/zi. De asemenea, este planificată o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de 1000 t/zi și una de ciment Portland, din fosfogipsul rezidual, la Gomel. La Krasnodar, se va construi o instalație de acid fosforic cu o capacitate de 140 000 t/an P_2O_5, care se va baza pe un procedeu cu evaporare în vid a gazelor reziduale.

ECN Nr. 1068, febr.-1983, p. 26

L.B

Societatea Eastman Chemical Products Inc. a ales procedeul pus la punct de Cd F Chemie pentru noua sa instalație de fabricare a polietilenei liniare de densitate joasă, care este în construcție la Longview, Texas. Instalația va intra în funcțiune în anul 1984.

ECN nr. 1068, febr. 1983, p. 26

L.B.

Societatea Chloé Chemie o sucursală a societății Elf Aquitaine, a anunțat construcția unei instalații de producere a acidului monocloracetic. Instalația va intra în funcțiune în anul 1983 și va înlocui pe cea existentă, urcînd capacitatea la 40 000 t/an; se va utiliza noua tehnologie a lui Chloé Chemie. De asemenea, societatea va moderniza și raționaliza instalația existentă de solvenți clorurați. Utilizările principale ale acidului monocloracetic sînt la carboximeltilceluloze, noroiuri pentru forajul petrolului, erbicide, produse farmaceutice etc.

ECN Nr. 1059, febr. 1983, p. 21

L.B.

India va mări capacitatea de producție a fibrelor poliesterice prin construirea a cinci noi instalații la Orissa, Karnataka, Madhya Pradesh, Uttar Pradesh și Punjab, fiecare cu o capacitate de 15 000 t/an. India are în prezent o capacitate totală de producție a fibrelor poliesterice de 38 825 t/an.

ECN Nr. 1069, febr. 1983, p. 21.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Planaritatea 1, 2-dimetoxibenzenului. Analiza precisă a spectrului RMN în soluție benzenică 1,2-dimetoxibenzenului permite evaluarea exactă a constantei de cuplare spin—spin a protonului din poziția orto a ciclului și protonii metilului și, de asemenea, a protonilor metilului și ceilalți protoni ai ciclului. Compararea cu cîteva valori ale constantei de cuplare obținute pentru alți derivați ai anisolului prin calcule de tipul INDO, MO și FPT conduce la presupunerea predominanței unei conformații plane în soluție. Aceste supoziții nu sînt în acord cu interpretarea altor date teoretice și experimentale. Mecanismul cuplării învecinate a fost examinat prin procedeul Barfield. Se pare că ordinul de mărime al acestei cuplări este influențat de interacțiunile care implică orbitalii automului de carbon de la gruparea metil.

SCAEFER, T. și LAATIKAINEN, R., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 224—229.

T.S.

Flotația ionilor macromoleculari Fe^{2+}, Cu^{2+} și Ni^{2+} folosind cărbune de lemn și agent tensioactiv. Ioni macromoleculari, mai ales particule macroscopice sau coloidale avînd caracter schimbător de ioni și ioni de polimer organici sau anorganici, împreună cu agenți tensioactivi ionici cu sarcina electrică opusă celei a ionilor macromoleculari au fost folosiți de autori pentru flotația unor ioni anorganici. Ca ion macromolecular a fost folosit cărbunele de lemn, iar ca agent tensioactiv clorura de hexadeciltrimetilamoniu. Ionii flotați au fost Fe^{3+}, Cu^{2+} și Ni^{2+}. Mai întîi a fost studiată flotabilitatea cărbunelui, în funcție de concentrația de poliacrilamidă, la concentrații constante de 2500 p.p.m. de cărbune și 550 p.p.m. de clorură de hexadeciltrimetilamoniu, la pH = 4. Flotabilitatea crește de la zero la zero p.p.m. poliacrilamidă la 100% la 4,5 p.p.m. poliacrilamidă, după care se menține constantă. Apoi s-a fixat concentrația de poliacrilamidă la 6 p.p.m. și s-a examinat relația dintre concentrația clorurii de hexadeciltrimetilamoniu și flotabilitarea cărbunelui. Pentru studiul flotației ionilor de Fe^{3+}, Cu^{2+} și Ni^{2+} au fost stabilite diagrame ale flotabilității ionilor respectivi în funcție de compoziția în poliacrilamidă și clorură de hexadeciltrimetilamoniu, precum și în funcție de pH. Flotabilități de practic 100% ale ionilor au fost obținute la valori de pH mai mari de 4,5, 9,5 și 11, adică într-o ordine similară aceleia a produsului de solubilitate a hidroxizilor respectivi. Se explică această comportare.

SASAKI, T., MOCHIZUKI, K. și ISHIWATA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 12, dec. 1982, p. 3717—3719.

E.B.

Aplicarea ecuației Hammett la esterificarea acizilor benzoici. Pentru prima dată este aplicată ecuația Hammett la esterificarea în fază gazoasă a acizilor m-MeO, p-MeO, m-Me, p-Me, m-NO_2, m-Cl și m-Br-benzoici catalizată de $AlPO_4$. S-a constatat că ecuația Hammett poate fi aplicată la constanta de echilibru de adsorbție, K_A, și la constanta cinetică aparentă, k. Acizii m-NO_2-benzoic și p-MeO-benzoic se comportă diferit de ceilalți acizi în cazul în care se aplică ecuația Hammett la procesul de adsorbție, respectiv la reacția de suprafață. În aceste cazuri, valorile lui ρ sînt negative. Se poate deduce că în procesele de adsorbție și reacție de suprafață se produce o sarcină pozitivă. S-a discutat mecanismul $A_{Ac}2$ în concordanță cu valorile lui ρ și s-a propus un mecanism mai detaliat. S-a efectuat o separare a contribuției entalpiei și entropiei la efectul substituentului.

SINISTERRA, J. V. și MARINAS, J. M., Can J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 230—234.

T.S.

Comportamentul termic al amestecurilor de NaOH/etilenglicol și NaOH/dietilenglicol. Diferite procese din industria chimică și petrochimică folosesc amestecuri de glicoli și alcalii. Dar un număr de accidente au fost atribuite reacțiilor dintre hidroxid de sodiu și glicoli. Autorii au studiat, cu ajutorul calorimetriei diferențiale, comportarea termică a unor amestecuri formate din NaOH/etilenglicol și NaOH/dietilenglicol, în proporții de 30, 20 și 10%-greut. NaOH și 70, 80 și 90%-greut. glicol, în creuzete închise, în atmosferă de aer și de azot și la temperaturi între 35 și 350°C. La amestecurile examinate, calorimetria diferențială a relevat un efect exoterm care începe la circa 230°C. Fenomenul este însoțit de o sensibilă mărire de presiune. Valorile ΔH ale reacției exoterme principale variază de la circa 90 la circa 160 J/g (funcție de conținutul de NaOH), pentru amestecuri conținînd etilenglicol, și de la circa 150 la circa 200 J/g pentru amestecuri conținînd dietilenglicol. Pericolul principal cunoscut la aceste sisteme constă în dezvoltarea de hidrogen din reacție la circa 230°C și, în condiții de volum constant, în gradientul de presiune crescut. Nu s-a observat o diferență pentru amestecurile în aer sau azot.

CARDILLO, P. și GIRELLI, A., Chim. Ind. (Milano), **64**, nr. 12, dec. 1982, p. 781—784.

E.B.

Coeficienții Setchenow pentru naftoli. Coeficienții Setchenow sau constantele de salifiere, K_s, prezintă un interes deosebit în elucidarea problemelor structurale ale apei și interacțiilor ion-neelectrolit-solvent, fiind o măsură directă a interacțiunilor între neelectrolit și sare. Utilizînd o metodă de distribuție, la 298 K, s-au determinat constantele de salifiere la 1-naftol, 2-naftol și 1-NO-2-naftol. În general, ordinul efectului de sare este similar cu cel al altor neelectroliți acizi. Totuși, s-a observat un efect invers de salifiere pentru perechea 1-NO-2-naftol-NaF, care a fost interpretat presupunînd existența legăturii de hidrogen. Compararea rezultatelor cu cele constatate la benzen, naftalină, fenol etc. relevă faptul că efectul de sare al neelectroliților organici depinde de dimensiunea substanței dizolvate, pentru o sare dată.

ALMEIDA, M. B. ș.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 244—248.

T.S.

Extrapolarea datelor de la soluții concentrate de acizi la soluții diluate. Una din principalele utilizări ale funcțiilor de aciditate este de a furniza o modalitate de extrapolare a măsurătorilor efectuate pe acizi concentrați la soluții diluate. Lucrarea prezintă un studiu asupra poziției și modului de corelare a funcțiilor de aciditate H_0 și H_R cu $-\log C_{H^+}$ în cazul soluțiilor apoase de $HClO_4$, HCl și H_2SO_4 diluate și concentrate. Aceste date au fost utilizate pentru evaluarea și compararea diferitelor metode de măsură prin extrapolare de la soluții concentrate de acizi la soluții diluate în limitele intervalului de aciditate studiat. S-a constatat că în afara domeniului studiat, în absența unei funcții corespunzătoare de aciditate de forma mH_0, tehnica Cox-Yates dă rezultate mai bune decît metodele bazate pe extrapolare.

KRESGE, A. J. ș.a., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 249—256.

T.S.

Studiul conductometric al soluțiilor de sulfat de cupru. Interpretarea datelor de conductivitate, în cazul electroliților tari ca $CuSO_4$, este dificilă datorită suprapunerii efectelor hidrolizei și asocierii ionilor. S-au constatat deviații negative nespecifice de la legea Debye-Onsager, atribuite formării perechilor de ioni neconductivi între ionii de semn contrar. S-au măsurat conductivitățile specifice și valorile pH-ului soluțiilor apoase de sulfat de cupru, în domeniul de temperatură 10—50°C. S-au analizat datele corectate anterior pentru fenomenul de hidroliză cu ajutorul teoriei Lee Wheaton și s-a verificat valabilitatea acestei teorii pentru soluții cu concentrație pînă la 25.10^{-4} mol/dm^3. Între datele experimentale și cele din literatură se constată o concordanță acceptabilă la 25°C.

ACEVEDO, V. H. și ALBARRACIN, J., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 267—268.

T.S.

Procese electrocinetice — Principii de bază, metode de măsurare, utilizări. Bazele proceselor electrocinetice, care constituie un domeniu al chimiei coloizilor şi al chimiei suprafeţelor limită, sînt prezentate în lumina originii şi a structurii straturilor duble electrochimice. Se discută principalele modele ale acestor straturi duble. Drept mărime fizică utilă pentru scopuri teoretice şi practice s-a impus potenţialul electrocinetic (potenţialul zeta), în special pentru compararea rezultatelor unor metode de măsurare diferite. Se explică definiţiile potenţialului zeta, precum şi factorii care influenţează asupra mărimii şi semnului acestuia. Cele patru efecte de bază ale electrocineticii (electroosmoză, electroforeză, potenţialul de curgere, respectiv de sedimentare) reprezintă, pe de o parte, baza metodelor de determinare a potenţialului zeta, iar pe de altă parte, o serie de procese tehnice se bazează pe aceste efecte. Utilizări ale metodelor de măsurare electrocinetice intervin în chimia analitică, la caracterizarea suprafeţelor şi a materialelor, precum şi în alte domenii.

JACOBASCH, H. J., Z. Chem., 23, nr. 3, mart. 1983, p. 81—91.

A.W

Spectroscopie electronică Auger (AES) pentru studiul suprafeţelor de corpuri solide — Stadiul şi noi evoluţii pe tărîmul analizei cantitative şi al informaţiei chimice. Se discută avantajele şi dezavantajele AES, ca metodă de analiză a suprafeţelor, se face o comparaţie cu alte procedee analitice de elemente şi se motivează rolul ei conducător. Examinarea domeniilor de cercetare în anii din urmă arată o tendinţă crescîndă de utilizare a AES în studiul materialelor semiconductoare şi al catalizatorilor. În evoluţia metodică a analizei cantitative, centrul de greutate îl constituie azi îmbunătăţirea preciziei procedeului. Recent, aceasta se încearcă mai ales prin introducerea unei corecturi matriceale dependente de concentraţie, în care sînt cuprinse ambele mărimi dependente linear de concentraţie, factorul de retrodifuziune şi liberul parcurs mediu al electronilor Auger. Un procedeu de corecţie matriceală utilizat de autor s-a dovedit a fi uşor manipulabil şi reduce eroarea sistematică la determinarea de concentraţie a probelor binare prin metoda factorului de sensibilitate la cel mult 5%. Informaţiile chimice furnizate de spectrele Auger se folosesc tot mai mult şi sînt de o însemnătate crescîndă pentru sprijinirea analizei chimice şi pentru elucidarea structurii electronice pe suprafaţa corpului solid, determinîndu-se astfel proprietăţi ale materiei în domeniul micro. La deplasarea chimică, relaxarea statică extraatomară (polarizarea) are, în cadrul modelului Shirley, un rol central, care poate fi determinat experimental cu uşurinţă şi prezintă la corelarea ei cu mărimi ca negativitatea electronică Pauling sau constanta dielectrică electronică statică o dependenţă aproximativ lineară, aşa cum se vede din exemplul dat al compuşilor de Si. Spectrele Auger se utilizează atît în analiza chimică prin procedeul „fingerprint", cît şi pentru determinarea densităţilor de stare specifice atomilor.

STREUBEL, P., Z. Chem., 23, nr. 2, febr. 1983, p. 41—51.,

A.W.

Mecanismul hidrolizei polifosfaţilor. 6. Influenţa cationilor asupra hidrolizei ciclotri- şi ciclotetrafosfaţilor. Anterior, autorul şi colab., au descris mecanismul reacţiei de hidroliză a unor fosfaţi liniari şi ciclici, cu cicluri mari, din punctul de vedere al interacţiunii între o moleculă de apă şi un ion polifosfat folosind solvenţi organici apoşi. În prezenta lucrare el descrie influenţa cationilor unor metale asupra hidrolizei ciclotri- şi ciclotetrafosfaţilor. În acest scop au adăugat cloruri de metale la soluţia apoasă a fosfaţilor ciclici, concentraţiile fiind 0,025 M, în cazul fosfaţilor, respectiv 0,1 M în cazul clorurilor alcaline. În ceea ce priveşte influenţa cationilor s-a constatat că ionii Mg^{2+}, Ca^{2+} şi Ni^{2+} întîrzie hidroliza ciclofosfaţilor în domeniul de pH de 1,0—2,0 sau respectiv 1,0—2, şi o accelerează în domeniul mai mare de 2,7 sau 3,5. Ionii de metale alcaline întîrzie hidroliza ambilor ciclofosfaţi în mediu acid şi o accelerează în mediu bazic, efectul crescînd cu scăderea masei atomice a metalului. Ionul Cu^{2+} întîrzie hidroliza la pH = 1,0 şi la valori de pH mai mari de 2,0, iar ionul Al^{3+} accelerează hidroliza ambelor tipuri de ciclofosfaţi la valori de pH de 1,0 şi 2,0. Parametrii de activare a hidrolizei ciclotri- şi ciclotetrafosfaţilor au fost calculaţi cu ajutorul relaţiei lui Arrhenius. Se discută mecanismul reacţiei de hidroliză.

WATANABE, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 12, dec. 1982, p. 3766—3769.

E.B.

Model matematic al unei particule de catalizator. Dezvoltarea unui algoritm pentru calculul profilului de concentraţie şi de temperatură în interiorul unei particule sferice în prezenţă de puţine reacţii chimice. 2. Integrarea numerică a ecuaţiilor care descriu profilurile de temperatură şi de concentraţie care se instalează în interiorul unei particule de catalizator prezintă o serie de dificultăţi. O aplicare oportună a unor algoritmii permite atacarea unui mod eficace a problemelor „simple" şi problemelor „complexe", legate de aceste aspecte. Într-o lucrare anterioară a fost prezentată dezvoltarea unui algoritm în stare să rezolve repede problemele „simple". În prezenta lucrare se expune o metodă pentru rezolvarea problemelor „complexe". Cele două metode fac parte dintr-un program pentru simularea unor pastile de catalizator. Particulele de catalizator au geometrie sferică cu condiţii superficiale cunoscute. Pentru rezolvarea problemei, modelul staţionar a fost transformat într-un model nestaţionar prin introducerea unor parametri de pseudoacumulare. Modelul a fost rezolvat printr-o metodă de diferenţe finite, foarte adecvată pentru probleme de mare „dificultate". Prin aplicarea metodei cu termeni de pseudoacumulare este posibilă simularea în timpi acceptabili a profilurilor de temperatură şi de concentraţie care se stabilesc în interiorul unor particule de catalizator cînd acestea sînt în prezenţa de reacţii variate ce se pot interconecta.

PAGANI, G. şi ANDRIGO, P., Ing. Chim. Ital., 18, nr. 11—12, noiem.-dec. 1982, p. 91—98.

E.B

Caracterizarea comportării la îmbătrînire a unor catalizatori industriali de argint pe suport pentru oxidarea selectivă a etilenei la oxid de etilenă. Oxidarea selectivă a etilenei la oxid de etilenă, pe scară industrială, în prezenţă de catalizatori de argint pe suport se face după procedeul de oxigen, respectînd limitele de explozie la 1,8—2,5 MPa, cu un amestec iniţial care conţine 15 %-vol, etilenă şi 7%-vol. oxigen (rest: CO_2, N_2, Ar), la temperaturi de 490—550 K, în reactoare cu fascicul de tuburi. Selectivitatea şi activitatea catalizatorilor scad monoton în timp în decurs de 3—4 ani. Temperaturi peste 550 K nu pot fi atinse la uleiul purtător de căldură deoarece există pericolul depăşirii limitelor de explozie a gazelor la ieşirea din reactor. În vederea regenerării catalizatorilor de argint pe suport autorii au efectuat următoarele cercetări: caracterizarea comportării la îmbătrînire a catalizatorului prin stabilirea parametrilor cinetici din datele de funcţionare a unui reactor industrial pe baza unui model de reactor cvasiomogen, unidimensional: caracterizarea, prin măsurători cinetice, a îmbătrînirii unor probe de catalizator, la diferite intervale de funcţionare. S-a stabilit că îmbătrînirea catalizatorilor este cauzată de ioni de sodiu şi de potasiu antrenaţi de aerosoli în gazul reciclat şi depuse pe catalizator. Aceste depozite activează catalitic izomerizarea oxidului de etilenă la acetaldehidă. Selectivitatea catalizatorului, însă, scade, pentru oxidarea directă a etilenei.

KRIPYLO, P., MÖGLING, L. şi KLOSE, D., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 2, febr. 1983, p. 87—90.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Studiul metodei de microscînteie a analizei spectrografice în atmosferă de curent de gaze. În partea I a acestei serii de articole se descrie suportul de electrod construit în vederea realizării atmosferei de curent de gaze. Gazele introduse tangenţial au fost aerul, azotul, dioxidul de carbon sau argonul. Vitezele de curgere ale acestora,

cu excepţia aerului, au influenţat considerabil intensităţile relative ale liniilor spectrale. Din punct de vedere analitic, cel mai indicat s-a dovedit a fi intervalul de viteze de curgere de 70—120 dm^3/h. În acest domeniu, intensităţile relative pot fi considerate practic constante, iar deviaţiile standard sînt cele mai mici. În partea a II-a s-a studiat variaţia în timp a liniilor spectrale, în cazul unor gaze diferite (aer, azot, dioxid de carbon, argon) şi al unor contraelectrozi diferiţi (cupru, grafit, cărbune). S-a constatat că timpul de prescînteiere este cel mai scurt în cazul argonului şi al grafitului (sau al cărbunelui), fiind de circa 40 s. Studiul direcţiei axiale şi radiale a scînteierii a arătat că volumul plasmei de scînteie este mai mare în cazul contraelectrodului de grafit şi de cărbune, iar distribuţia înnegririi este mai uniformă decît în cel al utilizării cuprului. În partea a III-a se relatează despre influenţa exercitată de atmosfera de curent de gaze (cu debitul de 100 dm^3/h) asupra preciziei analizei de oţeluri, utilizînd metoda microscînteii. Rezultatele au fost raportate la cele obţinute prin excitaţia „tradiţională" în aer static, cu electrod-ac de cupru. S-a constatat că precizia analizei nu este influenţată în mod semnificativ de curentul de aer. În schimb, în dioxid de carbon, eroarea de analiză poate fi apreciabilă, mai ales cînd se utilizează simultan un electrod de grafit sau de cărbune. În general, împrăştierea este mai mare în azot, ceea ce se poate atribui parţial intensităţii mici a liniilor spectrale. În atmosferă de argon, utilizînd contraelectrod de cărbune sau de grafit, precizia realizabilă este maximă (în cazul determinării de Cr, Mn, Si, Mo, Cu, disperisa relativă „totală", $s_c, t < 5\%$, la Ni de 7—8%, iar la Ti de 7—12%, funcţie de materialul contraelectrodului). În acest din urmă caz, determinarea componenţelor de aliere poate fi efectuată cu o precizie suficientă chiar cu o singură linie de referinţă (Fe 257,8 nm).

TÓTH, I., GEGUS, E. şi I, ÉBORSZ I., Magy. Kém. Folyoirat, **89**, nr. 2. febr. 1983, p. 49—62.

A.W

Complecşii nichelului cu 4-(2-piridilazo)-resorcina în soluţii organo-apoase. S-a cercetat formarea complecşilor nichelului cu 4-(2-piridilazo)-resorcina (PAR) în soluţii organo-apoase de etanol, acetonă şi dimetilformamidă şi s-a stabilit că în toate mediile lichide încercate se formează complecşi avînd raportul Ni:PAR = 1:2. A fost elaborată o nouă metodă analitică de determinare a nichelului, care se bazează pe fotometrarea complexului Ni-PAR în mediu acid, într-o soluţie 40% acetonă în apă. Determinarea se face la $\lambda = 130$ nm şi nu este deranjată de prezenţa ionilor de Zn, Pb, Mn.

PILIPENKO, A. T. şi DEACENKO, N. A., Ucr. Him. J., **49**, nr. 3, mart. 1983, p. 269—271.

G.G.

Catalizatorii reacţiei de chemoluminiscenţă a lofinei cu periodat. S-a stabilit că compuşii de As(VIII), Pt(IV), Pb(II), V(IV), Co(II) şi Cu(II) catalizează reacţia de luminiscenţă a 2, 4, 5-trifenilimidazolului (lofinei) cu ionul de periodat, în mediu alcalin. Au fost determinate concentraţiile optime pentru efectuarea reacţiilor catalitice de chemoluminiscenţă a lofinei şi au fost puse la punct metodologiile de determinare analitică pentru osmiu, platină, plumb, vanadiu, cobalt şi cupru, corespunzătoare, respectiv, următoarelor limite de sensibilitate a reacţiei (μkg/ml): 4.10^{-4}; 4.10^{-1}; 4.10^{-2}; 1.10^{2}; 1.10^{-2}.

LUKOVSKAIA, N. M. şi KUŞCEVSKAIA N. F., Ucr. Him., J., 49, nr. 3, mart. 1983, p. 282—283.

G.G

Determinarea cantităţilor mici de formaldehidă în ape reziduale. Au fost puse la punct două metode analitice pentru determinarea cantităţilor mici de formaldehidă în apele reziduale: 1) determinarea spectrofotometrică, bazată pe reacţia dintre formaldehidă şi fenilhidrazină, în prezenţă de fericianură de potasiu; 2) determinarea cromatografică. În cazul ambelor metode, determinarea este precedată de absorbţia substanţelor organice, care deranjează determinarea pe schimbători de ioni. Se descriu metodele de analiză.

SINGLIAR, M., BOJSOVA, E. şi CASPAROVICOVA, E., Chem. Prům. 33(58), nr. 2, febr. 1983, p. 95—97.

G.G.

Analiza monogliceridelor şi a altor emulgatori prin cromatografie de gaze. Analiza GLC (gaz-lichid-cromatografică) a devenit un instrument tot mai important pentru analiza multor emulgatori şi o completare esenţială a metodelor chimice pentru descrierea unui emulgator. Tehnica de autoeşantionare a făcut ca analiza GLC să fie mai reproductibilă, ceea ce este necesar pentru analiza cantitativă. Noua generaţie a cromatografelor de gaze cuplate la computere reprezintă un ajutor de seamă şi de cele mai multe ori necesar pentru calculul compoziţiei probei şi a deschis posibilităţi pentru mai multe informaţii. Se descriu metode şi exemple pentru analiza monogliceridelor, a esterilor de acid lactic ai monogliceridelor, a esterilor de acid acetic ai monogliceridelor şi a propilenglicolesterilor acizilor graşi. Pentru separări mai complicate ale componenţelor din emulgatori se pot utiliza cu rezultate bune coloane capilare.

SOE, I. B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 2, febr. 1983, p. 72—76.

A.W

Determinarea selectivă în fază inversă, prin cromatografie lichidă de înaltă performanţă a adrenalinei în preparatele farmaceutice. Autorii au determinat adrenalina în injecţii conţinînd o cantitate de 1000 ori mai mare de procaină, prin cromatografie lichidă în fază inversă, de înaltă performanţă, utilizînd detecţie UV_{205} şi acid sulfuric 100 μmol dm^{-3} drept eluant. Metoda este selectivă chiar în prezenţa produselor de descompunere a adrenalinei, deviaţia ei standard fiind de 2,1%. Selectivitatea metodei a fost verificată prin experienţe ulterioare cu un eluant formînd perechi de ioni şi utilizînd detector electrochimic. S-a studiat variaţia raportului de capacitate în funcţie de *p*H-ul şi tăria ionică a eluantului. S-a propus un model simplu luînd în consideraţie atît distribuţia de fază, cît şi procesul microscopic de deprotonare pentru explicarea datelor experimentale obţinute utilizînd eluanţi apoşi acizi.

TÖRÖK, I., FEKETE, I. şi PAÀL, T. L., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 1, ian. 1983, p. 19—23.

A.W.

Determinarea simultană a sulfatului de salbutamol teofilinei şi zaharinei dintr-un preparat hidroalcoolic, prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă. Avînd în vedere că preparatele farmaceutice cu conţinut de sulfat de salbutamol şi teofilină — la care se adaugă edulcoranţi şi substanţe aromatizante — sînt dificil de analizat, autorii propun o metodă rapidă de determinare simultană a acestora prin cromatografie în fază lichidă, de înaltă performanţă (HPLC), prin injectarea directă a unui preparat hidroalcoolic utilizînd ca standard intern acidul naftionic. Utilizîndu-se soluţii apoase de sulfat de salbutamol, teofilină şi zaharină preparate zilnic în apă deionizată, apă distilată şi filtrată, fază mobilă constituită din fosfat de potasiu monobazic — 0,02 M şi *p*H = 2,8, la lungimea de undă de 200 nm, s-a constatat că sulfatul de salbutamol, teofilina şi zaharina diferă, în mare măsură, în aciditate şi polaritate: fazele mobile, care dau picuri simetrice pentru acizii slabi, cum ar fi teofilina, produc picuri largi şi asimetrice pentru sulfat de salbutamol. În cazul zaharinei, deşi nu ridică nici o problemă în privinţa condiţiilor de eluare, totuşi faza mobilă a reliefat picuri simetrice pentru două substanţe active şi edulcorant. Experimental, toate trei substanţele manifestă un pic de absorbţie la lungimea de undă de 270 nm; detectorul lungimii de undă permite determinarea cantitativă a unei concentraţii relativ mai scăzute de sulfat de salbutamol decît în preparatul comercial. Liniaritatea răspunsului detectorului la 200 nm s-a verificat pe o gamă de concentraţii de 2,23—11,13 mg sulfat de salbutamol, 255,54—1022,16 mg teofilină şi 120,75—603,75 mg zaharină în 100 ml soluţie. Rezultatele analizelor se prezintă tabelar şi grafic. Metoda propusă de autori este rapidă şi precisă putînd fi utilizată în mod obişnuit ca o determinare a controlului calităţii.

AGOSTINI, O., CHIARI, A. şi BAFFONI CIOFI, D., Boll. Chim. Farmaceutico, nr. 11, noiem. 1982, p. 612—618.

M.M

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii asupra schimbătorilor de ioni din oxid de staniu (IV) hidratat. 1. O metodă de sinteză şi unele proprietăţi. Deşi mulţi oxizi hidrataţi au fost cercetaţi pentru folosirea lor drept schimbători de ioni, prezentînd caracteristici unice de selectivitate şi simplitate de preparare, s-au constatat o serie de dezavantaje legate de neconcordanţa între rezultatele diferiţilor cercetători. Autorii descriu rezultatele lor efectuate în vederea stabilirii condiţiilor optime de sinteză a unor schimbători de ioni de staniu (IV) variind o serie de factori ca: materiile prime, metoda de hidroliză, valorile *p*H ale precipitării, concentraţia reactivilor de hidroliză etc. Ei au folosit opt sisteme: $Na_2[Sn(OH)_6]-H_2SO_4$; $Na_2[Sn(OH)_6]-H_2SO_4$ (fierbere); $Na_2[Sn(OH)_6]-HCl$; $Na_2[Sn(OH)_6] - CH_3 - COOH$; $SnCl_4 - Na(OH)$; $SnCl_4-NH_3$sq; $SnCl_4-NH_3$aq (fierbere) şi $SnCl_4$-pirohidroliză. Comportarea de schimbători de ioni a fost testată faţă de ionii Na^+ şi Cl^-. S-a constatat că atît condiţiile de sinteză cît şi o serie de proprietăţi sînt similare la materialele preparate din primele şapte sisteme, pe cînd materialele obţinute din ultimul sistem arată curbe de titrare diferite şi o mai mică capacitate de schimb ionic. Se conclude că, deoarece comportarea de schimb ionic nu este atît de mult afectată de condiţiile de preparare, simplitatea şi rapiditatea procedurii sînt cele mai bune criterii pentru alegerea celor mai bune condiţii de sinteză.

INOUE, Y. şi YAMAZAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, nr. 12, dec. 1982, p. 3782—3788.

E.B.

Sinteza şi cercetarea pentafluorurii de bismut şi a unor complecşi ai acesteia. În decursul ultimului decenui s-a stabilit că o serie de complecşi ai pentafluorurii de bismut au proprietăţi valoroase drept componente oxidante ale combustibililor speciali pentru rachete. Dintre aceşti complecşi, o importanţă deosebită o are hexafluobismutatul de difluorcloroniu, ClF_2BiF_6. Au fost puse la punct metodele de sinteză pentru următorii compuşi: BiF_5, ClF_2BiF_6, $RbBiF_6$. S-au determinat caracteristicile fizico-structurale ale compuşilor sintetizaţi.

SUHOVERHOV, V. F. şi ŞARABARIN, A. V., J. Neorg. Him., **28**, nr. 3, mart. 1983, p. 629—633.

G.G.

Influenţa condiţiilor de precipitare a fosfaţilor de fier asupra compoziţiei chimice şi a proprietăţilor acestora. S-au cercetat influenţa condiţiilor de precipitare şi de spălare a ortofosfaţilor amorfi de fier asupra compoziţiei lor chimice şi a proprietăţilor de absorbţie, respectiv asupra valorii suprafeţei specifice. Precipitarea s-a efectuat în sistemul format din cinci componente: $F_2O_3-P_2O_5-NH_3-H_2O-NaCl$, folosind soluţii M de sulfat de fier şi acid fosforic, care se precipitau cu amoniac, în prezenţa unui adaos de NaCl. După precipitare la temperatura ambiantă, la $pH = 5$ şi spălarea precipitatelor, s-au obţinut produse avînd o suprafaţă specifică de peste 200 m^2/g.

PRODAN, I. E., EŞCENKO, L. S. şi PECIKOVSKI, V. V., J. Neorg. Him., **28**, nr. 3, mart. 1983, p. 560—565.

G.G.

Granulaţia oxidului de aluminiu pulverulent. Oxidul de aluminiu pulbere, folosit pentru obţinerea monocristalelor de alumină şi a ceramicii refractare, sinterizate, din corindon, se fabrică prin descompunerea termică a alaunului de amoniu, $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$. S-au cercetat factorii care influenţează granulaţia aluminei calcinate rezultate din descompunerea termică a alaunului, şi anume: viteza de încălzire şi regimul termic de deshidratare în primele etape ale procesului şi folosirea unei materii prime iniţiale cu o granulaţie cît mai fină. Au fost deduse expresiile matematice pentru determinarea granulaţiei optime a produsului finit.

RYTIR, Z. şi KLOFCOVA, M., Chem. Prûm., **33(58)**, nr. 2, febr. 1983, p. 73—77.

G.G.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Obţinerea şi cercetarea spectroscopică a monocristalelor de $BaLn_2(MoO_4)_4$. S-a stabilit recent că monocristalele de $BaLn_2(MoO_4)_4$ prezintă valoroase proprietăţi semiconductoare, avînd aplicaţii în electronica cuantică. S-a pus la punct metoda de sinteză a compusului arătat, folosind drept materii prime $BaCO_3$, MoO_3 şi oxizii diferitelor lantanide. Şarjele omogenizate s-au calcinat la temperaturi de 450—850°C, timp de 250 ore, iar masa rezultată s-a topit în creuzet de platină şi s-a tras în monocristal prin metoda Ceohralski. Au fost determinate proprietăţile structurale ale compuşilor cu formula arătată, în care Ln = Nd, Gd, Ln.

VAKULIUK, V. V., FOMICEV, V. V. şi EVDOKIMOV, A. A., J. Neorg. Him., **28**, nr. 3, mart. 1983, p. 650—653.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea prin transfer de electroni fotoindusă. 1. 9,10-dicianoantracen sensibilizează fotooxidarea unor fenoli împiedicaţi. Recent, reacţiile prin transfer de electroni fotoinduse au atras atenţia fotochimiştilor. Astfel, 9, 10-dicianoantracenul (DCA) poate fi un bun sensibilizator deficitar în electroni la oxidarea prin transfer de electroni a unor substraturi bogate în electroni deoarece procesul de transfer al celui de-al doilea electron de la DCA la O_2 este exoterm. În articol se discută oxidările prin transfer de electroni fotoinduse în cazul unor fenoli şi catechine împiedicaţi, folosind DCA drept sensibilizator. Se discută mecanismul de transfer de electroni.

FUTAMURA, S., YAMAZAKI, K., OHTA, H. şi KAMIYA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, nr. 12, dec. 1982, p. 3852—3855.

E.B.

Alcooli tensidici lineari din olefine cu legătură dublă interioară. Reacţia olefinelor cu CO şi CH_3OH în prezenţa sistemului de catalizator cobalt/piridină, numită hidrocarboximetilare, duce la esteri metilici de acizi carboxilici cu un rest de acid gras, care este mai lung cu un atom de carbon decît olefina iniţială. Influenţa diverşilor parametri de reacţie asupra randamentului de spaţiu timp şi a selectivităţii şi liniarităţii sau distribuţiei produselor este demonstrată prin exemplul unor olefine lineare şi ramificate cu legătură terminală şi interioară. Procedeul de hidroxicarboximetilare, care permite un acces uşor la alcooli, acizi carboxilici şi amine din domeniul agenţilor tensioactivi ($C_{12}-C_{18}$), prin intermediul esterilor metilici ai acizilor carboxilici, este comparat cu alte metode pentru obţinerea materiilor prime pentru agenţi tensioactivi (procesul Ziegler-Alfol, hidroformilare convenţională şi modificată, procese pe baze native).

HOFMANN, P., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 3, mart. 1983, p. 126—133.

A.W.

Studiul interacţiunii dintre aminofenazonă şi cloroform. S-a studiat soluţia în cloroform a aminofenazonei prin diferite metode spectroscopice (IR, PMR, CMR) şi refractometrice. Din rezultatele obţinute se poate constata că se formează un complex de hidrogen cu raportul 1:1, în care grupa carbonil a aminofenazonei este donorul de electroni. Au fost stabilite valorile pK_a aparente ale aminofenazonei şi ale cîtorva compuşi înrudiţi (fenazonă, propilfenazonă, 4-aminofenazonă etc.) în soluţii cloroformice. Tăria bazică a compuşilor creşte cu mai multe ordine de mărime în soluţiile lor cloroformice, în raport cu valorile pK_a măsurate în soluţii apoase.

GRACZA-LUKÁCS, M., BALINT-NOVOTNY, A., SZÁSZ, GY., HORVATH, G. şi KÖKÖSI, I., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 2, febr. 1983, p. 73—78.

A.W.

Oxidarea polipropenei izotactice şi atactice în stare condensată şi dizolvată. S-a studiat oxidarea polipropenei atactice (APP) şi izotactice (IPP) în fază condensată şi în soluţie de 1, 2, 4-triclorbenzen. Diferenţele între viteza maximă de oxidare şi concentraţia de hidroperoxid a topiturii amorfe de APP şi a IPP cristaline a fost atribuită de autori abaterilor dintre structurile supermoleculare, dat fiind că aceste diferenţe nu au apărut în cazul reacţiei în fază dizolvată. S-a constatat că, în soluţie, oxidarea urmează în etapa ei accelerată legile cinetice valabile pentru reacţiile în lanţ, prin radicali, degenerate, în cazul unei concentraţii staţionare a radicalilor, în timp ce în fază condensată, condiţia de staţionaritate nu este îndeplinită. Comportarea la oxidare a soluţiei de IPP şi de APP prezintă în multe privinţe o analogie totală, dar s-au găsit diferenţe semnificative în perioada de inducţie a procesului, precum şi în dependenţa de conversie a concentraţiei grupei carboxilice şi a numărului de ruperi a catenei.

TÜDÖS, F., IRING, M. şi LÁSZLÓ-HEDVIG, ZS., Magy. Kém. Folyóirat, 89, nr. 1, ian. 1983, p. 7—14.

A.W.

Sintezele unor derivaţi de zaharină şi ciclamat conţinînd o grupă vinil polimerizabilă. Sînt descrise sintezele unor monomeri vinilici conţinînd resturi de zaharină şi de ciclamat. Monomerii de zaharină, anume 6-acrilamido-, 6-metacrilamido-, 6-(4stirensulfonamido)- şi 6-vinilbenzilamino)zaharine, au fost sintetizaţi prin intermediarul-cheie 6-aminozaharina. Monomerii de ciclamat, anume acizii N-[2-(4-stirensulfonamido)ciclohexil] şi N-[2-(vinilbenzilamino)ciclohexil] sulfamici au fost sintetizaţi din 1, 2-ciclohexandiamină, prin intermediarul N-(2-aminociclohexil)sulfamat. Toţi monomerii sintetizaţi au fost homopolimerizaţi sau copolimerizaţi cu N-vinil-2-pirolidonă.

H., YAMAMOTO, S. şi NANASAWA, M. Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, KAMOGAWA nr. 12, dec. 1982, p. 3824—3827.

E.B.

Piridino-eteri coroană aciclici şi polimerii lor ca purtători specifici ai unor aminoderivaţi biogenetici. A fost examinată o varietate de polieteri conţinînd unităţi de piridină („piridino-eteri coroană") ca purtător artificial în sistemul cu membrană de cloroform lichidă. Au fost incluşi eteri coroană ciclici, eteri coroană aciclici şi polimerii lor. Dintre ei, eterii coroană aciclici şi polimerii lor avînd grupe piridinice s-au dovedit a fi purtători selectivi şi eficienţi pentru unii cationi de amoniu organici cu mare importanţă biologică. Proprietăţile lor de transport sînt diferite de cele ale eterilor coroană uzuali şi depind de secvenţele în polieteri, poziţia legăturilor de hidrogen, natura speciei de anion care însoţeşte complexul format de cation şi eterul coroană.

TSUKUBE, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, nr. 12, dec. 1982, p. 3882—3886.

E.B.

Insulină umană de biosinteză. Pentru producţia de insulină umană prin biosinteză se sintetizează lanţuri A şi B prin culturi bacteriene separate utilizîndu-se Escherichia Coli K 12. Genele cu lanţurile A şi B obţinute în aproximativ 1000 faze chimice diferite se leagă cu gena B—galactosidază prin intermediul metioninei, în vederea forţării bacteriei să genereze produsele genă (cu catene A şi B) şi să rezolve problema citirii cu lipsă de corespondenţă între părţi. Ulterior, lanţurile polipeptidice A şi B sînt clivate din produsele proteinice de translaţie — formate din amestec de ţesuturi cu alcătuire genetică diferită — de către bromcian, care reacţionează în poziţia ce conţine metionină. După separare, lanţurile A şi B sînt transformate în derivaţi S sulfonaţi, purificate şi combinate. Purificarea ulterioară se realizează prin cromatografie convenţională. Această tehnologie se bazează pe metodele elaborate de cercetătorii de la firma Genentech Inc şi Centrul National de City of Hope şi a fost adoptată de firma Eli Lilly & Co., care a modificat-o în vederea aplicării pe scară largă. În fermentaţiile care utilizează Escherichia Coli se folosesc plasmide dezvoltate de Genentech Inc., care conţin gene sintetice pentru lanţurile A şi B. Se menţionează şi alte tehnici de obţinere a insulinei de uz uman, pe cale de sinteză, precum şi proprietăţile şi rezultatele experimentărilor clinice.

Insulina umană de biosinteză este primul hormon polipeptidic produs pe scară largă din bacterii.

WAGNER, W. H. Drugs Made in Germany, 25, nr. 4, 1982, p. 139—144.

M.M.

Sintezele unor noi 4(3H)-chinazolinone 3-izoxazolilsubstituite, biologic active. Chinazolinonele posedă o varietate de acţiuni terapeutice. O serie de derivaţi ai acestora au fost deja raportaţi ca avînd acţiuni: antimalarică, antivirală, antipiretică, diuretică şi antihipertensivă.

În ultimii ani se înregistrează o creştere a interesului pentru 4-chinazolinonele substituite în poziţia 3 cu un sistem heterociclic, datorită proprietăţilor lor sedative, hipnotice, anticonvulsivante şi antibacteriene. În scopul obţinerii de 4-chinazolinone 3-izoxazolilsubstituite s-au preparat o serie de N-(3,4-R, R'-5-izoxazolil)-2-nitrobenzamide prin condensarea de 5-amino-3,4-R,R'-izoxazoli cu clorura de 2-nitrobenzoil, în cloroform, în prezenţă de trietilamină. Reducerea grupării nitro de la compuşii nitrobenzamidici este însoţită de tratarea cu clorură de zinc şi amoniu în mediu de alcool etilic—apă sau clorură stanoasă în soluţie apoasă de acid clorhidric concentrat. Prin încălzire în ortoesteri şi refluxare a N-(3, 4-R, R'-5-izoxazolil)-2-aminobenzamidelor obţinute se formează, cu excelent randament, 4(3H)-chinazolinonizoxazoli, sub formă de produse solide cristaline. Structura compuşilor obţinuţi s-a examinat prin analiza spectrelor H-RMN şi de masă. Rezultatele obţinute sînt prezentate tabelar, separat, pentru N-(3, 4-R, R'5-izoxazolil)-2-X-benzamide şi 3-izoxazolil-4-(3H)-chinazolinone. Se descriu detaliat căile de obţinere a N-(4-fenil-3-metil-5-izoxazolil)-2-nitrobenzamidei, N-3(3, 4 R', R-5-izoxazolil)-2-aminobenzamidelor şi 4(3H)-chinazolinonizoxazolilor.

Analizîndu-se pentru C, H şi N compuşii prezentaţi în articol, se constată că rezultatele obţinute concordă cu conţinutul teoretic.

PLESCIA, S., BAJARDI, M. L. şi DAIDONE, G. Boll. Chim. Farmaceutico, nr. 11, noiemb. 1982, p. 563—566.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Aplicarea unui procedeu de nomograme pentru calcularea curbelor de străpungere în cazul unei coloane cu pat fix din zeolit pentru adsorbţia de olefine. Au fost calculate curbele de străpungere la o coloană de adsorbţie cu pat fix din zeolit pentru separarea unor olefine din amestecuri model folosind un procedeu de nomograme. S-au folosit parametrii coloanei de adsorbţie, datele structurale şi datele de adsorbţie stabilite în condiţii statice pe granula de zeolit din umplutură (coeficienţii de difuziune efectivă şi izotermele de adsorbţie). Curbele de străpungere au fost comparate cu cele stabilite experimental. În acest scop au fost folosite atît datele din literatură pentru separarea unui amestec etilenă-heliu pe un zeolit NaA format, cît şi rezultatele cercetărilor autorilor la separarea unui amestec propenă-gaz inert pe un zeolit NaX format. Se conclude că procedeul de nomograme poate fi aplicat cu bune rezultate la calcularea aproximativă a unor curbe de străpungere în cazul unor paturi din site moleculare controlate prin difuziunea prin micropori.

PILCHOWSKI, K., REISSIG, V., STOLARSKI, E. şi WOLF, F., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 2, febr. 1983, p. 80—84.

E.B.

Evaluarea şi optimizarea recuperării de căldură în sisteme recuperatoare. Dacă trebuie cuplate mai multe fluxuri calde cu mai multe fluxuri reci rezultă sisteme de transfer de căldură care, pe de o parte, cauzează cheltuieli (costuri de aparatură, costuri pentru transportul mediilor), iar, pe de altă parte, conduc la economisiri de

costuri (scăderea necesarului de energie primară). În lucrare se propune o metodă pentru recuperarea optimă de căldură într-un sistem de recuperare de căldură. Fără să se cunoască variantele concrete de structură a sistemului se poate calcula funcţia de economisire, în dependenţă de modificarea minimă de temperatură numai din diferenţa dintre beneficii şi costuri. Se deduce că influenţa suprafeţei de transfer de căldură din sistemul de transfer de căldură influenţează numai în mică măsură costurile totale. Pentru ca aceste costuri să fie minime este importantă recuperarea de căldură. Drept punere de problemă pentru concepţia unui sistem de transfer de căldură se consideră cuplarea a două fluxuri calde şi două fluxuri reci.

KARDOS J., STRELOV, O. şi WALDE, R., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 2 febr. 1983, p. 71—74.

E.B.

Procese în pat fluidizat pentru industriile chimice şi metalurgice, conversia energiei şi controlul poluării. Numeroasele procese din industria chimică şi metalurgică, ale transformării energiei şi protecţiei mediului înconjurător necesită folosirea de reactoare cu pat fluidizat. Aplicarea lor se întinde de la procese pur fizice — de exemplu uscarea unor materiale granulare — pînă la efectuarea unor reacţii complexe gaz/solid. Acest fapt a condus la dezvoltarea unor tipuri diferenţiate de reactoare care sînt alese sau combinate corespunzător cerinţelor specifice. Între altele trebuie considerate următoarele criterii: condiţiile de curgere în sistemele gaz/solid, condiţiile de reacţie şi transferul de masă şi căldură, transferul de căldură pat fluidizat/perete, arderea reziduurilor. În final sînt explicate cîteva procese pe bază de scheme.

REH, L., ROLKE, D. şi JANSSEN, K., Chem. Ing. Tech., 55, nr. 2, febr. 1983, p. 87—93.

E.B.

Posibilităţi de utilizare şi limitele de folosire ale evaporatorului în strat subţire. Pentru separarea de amestecuri termic nestabile, în multe cazuri se pretează evaporatorul cu peliculă, fie ca refierbător de fund al unei coloane de rectificare, fie ca un dispozitiv de separare alternativ pentru distilarea parţială într-o instalaţie de distilare cu una sau mai multe trepte, adesea cu folosirea vidului. Se arată efectele de separare ce pot fi obţinute în anumite condiţii de lucru, cu evaporatorul în strat subţire, acordîndu-se o atenţie deosebită consumului de energie la diverse moduri de funcţionare şi de montare. Se dau relaţiile şi ecuaţiile care descriu procesul de separare prin distilare parţială dintr-un strat subţire şi se prezintă prin exemple numerice modul de folosire a acestor relaţii pentru calculul efectului de separare. În felul acesta se elucidează limitele de utilizare a evaporatorului cu strat subţire, avîndu-se în vedere performanţele sale de separare distilativă.

BILLET, R., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 3, mart. 1983, p. 93—98.

A.W.

Economicitatea rectificării sub vid, în special pentru separarea produselor termic instabile. În articol se arată ce măsuri şi posibilităţi constructive, operaţionale, cît şi tehnologice pot fi aplicate pentru a reduce consumul de energie de la separarea prin rectificare a unor amestecuri termic instabile la minimul tehnic realizabil. Astfel, prin alegerea unor piese corespunzătoare montate în coloanele de separare şi a presiunii de funcţionare a lor, precum şi prin utilizarea căldurii reziduale, fie prin schimbători de căldură, fie prin pompe termice, fie prin transformarea căldurii şi nu, în ultimul rînd, prin optimizarea tehnologică a rectificării şi a procesului global, în care este integrată, se pot găsi concepţii operaţionale optime sub aspect energetic.

BILLET, R., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 2, febr. 1983, p. 47—56.

A.W.

Recirculaţia în reţele de tehnologie chimică. După părerea autorilor, există în principiu două feluri de recirculaţii: recirculaţie închisă (de exemplu pompă termică) şi recirculaţie deschisă (de exemplu reutilizarea materiilor prime nereacţionate, după separarea lor). În reţelele de tehnologie chimică complicate, ambele cazuri fundamentale pot interveni de mai multe ori. Fabricaţia sodei Solvay constituie un exemplu clasic al înlocuirii unei reacţii chimice imposibile din punct de vedere termodinamic printr-o serie de reacţii chimice admise, conţinînd produse intermediare, prin aşa-numitul cluster Solvay. În tehnologia chimică, recirculaţia este un artificiu utilizat la dezvoltarea reţelei. Inserarea subsistemelor de recirculaţie în reţeaua tehnologică este acea fază de proiectare din ingineria chimică, care se bazează cel mai mult pe experienţă şi intuiţie. Faptul acesta este ilustrat de autori prin exemplul fabricaţiei metiletilcetonei din 2-butanol.

JOZSA, L. şi BENEDEK, P., Magy. Kém. Lapja, 38, nr. 2, febr. 1983, p. 82—91.

A.W.

Aparatura pentru impregnarea suportului pentru catalizatori. A fost realizată o aparatură specială pentru impregnarea suportului de catalizator cu soluţia care conţine elementul activ. Aparatul se compune dintr-un reactor circular, în care se introduce suportul, aşezat într-un coş din teflon, cu fundul perforat. Agitarea şi recircularea soluţiei se asigură cu ajutorul unui agitator cu turbină, care trimite soluţia în canale de recirculaţie. Aparatul a fost testat pentru impregnarea cărbunilor de lemn şi a aluminei active cu o soluţie de acid hexacloroplatinic, H_2PtCl_6. S-a stabilit eficienţa aparatului şi reproductibilitatea gradului de impregnare.

MACHEK, V., RUŽICKA, V., KUNZ, J. şi JANACEK, L., Chem. Prům., 33(58), nr. 2, febr., 1983 p. 77—80.

G.G.

Intensificarea proceselor electrochimice prin agitarea pulsatorie a electrolitului. Se ştie că în cuvele de electroliză industriale, în vederea asigurării unei compactităţi şi a unei productivităţi maxime a aparaturii, se amplasează un număr cît mai mare de electrozi, ceea ce duce la crearea unor zone staţionare de electrolit. Pentru a se asigura agitarea electrolitului, fără a se folosi barbotarea directă cu aer, care poate produce oxidări nedorite, se propune un sistem de agitare pulsatorie, efectuat prin intermediul unui piston fluid de electrolit, în comunicaţie cu celula şi cu o cameră alăturată, în care se trimite periodic aer comprimat. Se arată schema dispozitivului.

CERNOV, V. A., VORONINA, T. F. şi PAVLINOV, A. P., Him. Prom., nr. 3, mart. 1983, p. 54—56.

G.G.

Probleme de materiale şi de sudură la confecţionarea de recipiente de presiune cu pereţi groşi pentru temperaturi de funcţionare mai ridicate din oţeluri cu 2—3% crom şi circa 1% molibden. Cîteva procese chimice moderne la presiune ridicată necesită vase de presiune cu pereţi groşi a căror temperatură de perete se găseşte în domeniul de temperatură continuă de funcţionare de 400—480°C. Adecvate pentru acest scop s-au dovedit oţelurile cu 2—3% crom şi circa 1% molibden, care sînt rezistente la presiuni de hidrogen pînă la 500°C şi pot fi sudate foarte bine. Prezintă, însă, dezavantajul că devin casante la 400—500°C, în condiţiile de lucru. Autorul arată că prin măsuri metalurgice speciale adoptate la producerea unor materiale semifabricate precum şi prin adaosuri pentru sudură, prin aplicarea unei tehnici optime de sudură şi a unor tratamente termice adecvate, casanţa oţelurilor poate fi menţinută în limite acceptabile. Sînt arătate rezultatele obţinute şi perspectivele aplicării unor asemenea oţeluri în instalaţii chimice care funcţionează sub presiuni ridicate şi temperaturi mai mari.

GROTE, G., Chem. Ing. Tech., 55, nr. 2, febr. 1983, p. 93—100.

E.B.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Îndepărtarea cuprului prin cementare. Îndepărtarea cuprului prin cementare este propusă ca alternativă a metodei clasice prin precipitare, fie sub formă de hidroxid, fie sub formă de sulfură. Reacţia de cementare constă dintr-o reacţie de schimb între un metal şi un ion, conform reacţiei de echilibru:

$$mM_1^{n+} + nM \rightleftharpoons nM_2^{m+} + mM$$

deplasarea la stînga sau la dreapta depinzînd de condiţiile de lucru. Pentru reducerea ionului de cupru la cupru metalic a fost folosit ca metal cementant fierul, mai puţin nobil decît cuprul, la îndemînă sub formă de hidroxid din soluţie şi mai ieftin. După un studiu termodinamic al procesului de cementare, rezultatele obţinute au fost evaluate variind unii parametri: granulometria, *p*H-ul şi prezenţa altor specii ionice. Pentru verificarea aplicabilităţii rezultatelor obţinute de la probe discontinue la probe continue, s-a realizat o instalaţie care este prezentată. Rezultatele obţinute în staţia pilot confirmă cele dobîndite în laborator.

GENON, G. şi PRATI GAGLIA, P., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 2, febr. 1983, p. 79—82.

E.B.

Producerea de hidrogen şi separarea lui prin reciclare pentru lichefierea cărbunilor. Pentru îmbunătăţirea eficacităţii instalaţiilor industriale pentru lichefierea cărbunilor s-a început în R.F.G., cam din anii 1950, să se cerceteze noi catalizatori şi să se modifice condiţiile de lucru în vechile instalaţii de la IG-Farbenindustrie. Din 1970 au început o serie de dezvoltări ale procedeului de hidrogenare directă de la fosta IG-Farbenindustrie şi lucrări de proiectare pentru instalaţii industriale, ţinînd seamă de preţul crescut al energiei şi de progresele tehnologiei din instalaţii-pilot. Hidrogenul poate fi generat prin gazeificarea reziduurilor grele de hidrogenare sau prin reformare cu abur al etanului. Separarea gazului prin reciclare în hidrogen şi produse gazoase se poate realiza prin absorbţia metanului şi butanului sau prin condensare la temperaturi joase şi presiune medie sau ridicată. Sînt discutate cele două alternative. Pentru separarea componentelor critice din gazul de reciclare şi din hidrogen proaspăt există o serie de procedee: separare de apă, separare de NH_3, separare de gaze acide, procese de adsorbţie, procese crioscopice, procese chimice cu transformări chimice, respectiv catalitice.

BECKER, H., BRAUER, O., HEUCKE, C., LOHMÜLLER, R. şi RANKE, G., Chem. Ing. Tech., **55**, nr. 2, febr. 1983, p. 100—109.

E.B.

Influenţa impurităţilor asupra transformării semihidratului sulfatului de calciu în dihidrat. Studiul procesului de transformare a semihidratului de calciu în dihidrat prezintă o mare importanţă practică pentru tehnologia de obţinere a acidului fosforic de extracţie. S-a cercetat influenţa prezenţei impurităţilor de Zn, Ni, Co, Mn şi Fe asupra procesului de transformare a $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ în $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ în acidul fosforic pur şi în acidul de extracţie, obţinut în urma atacului apatitelor cu H_2SO_4. S-a stabilit că prezenţa impurităţilor accelerează reacţia de transformare a gipsului în dihidrat.

HAMSKI E. V. şi MARCENKO, L. I. Ucr. Him. J., **49**, .nr,3 mart 1983, p. 236—239.

G.G.

Studiul proprietăţilor fizico-chimice ale îngrăşămintelor complexe de tipul NK, lipsite de clor. Pentru tehnologia de fabricare a azotatului de potasiu prin sinteza directă din clorură de potasiu cu acid azotic, ca şi pentru sinteza azotaţilor micşti de potasiu şi amoniu, prezintă o deosebită importanţă studiul sistemului $KNO_3 - NH_4NO_3 - NaNO_3$. S-au cercetat următoarele aspecte privind sistemul arătat: influenţa conţinutului de apă (0—10% H_2O) asupra temperaturii de fierbere a amestecului de săruri, a greutăţii specifice şi vîscozităţii acestuia; tendinţa de aglomerare a îngrăşămintelor mixte în funcţie de compoziţia chimică a acestora. S-au trasat graficele corespunzătoare.

OLEFIR, L. I. şi MISCENKO, A. I., Him. Prăm., nr. 3, mart. 1983, p. 34—35.

G.G

Repartiţia fluorului, siliciului şi fosforului în procesul de concentrare a acidului fosforic de extracţie. S-a urmărit repartiţia fluorului, siliciului şi fosforului (recalculate ca F, SiO_2 şi P_2O_5) în procesul industrial de concentrare a acidului fosforic de extracţie obţinut prin procedeul semihidrat. Pe baza datelor de bilanţ determinate pentru întregul flux tehnologic, s-a putut întocmi un bilanţ complet al pierderilor elementelor arătate, repartizate pe faze tehnologice. Bilanţul întocmit indică punctele în care trebuie să se acţioneze în vederea reducerii pierderilor şi a creşterii eficienţei tehnologiei de extracţie a acidului fosforic.

PLANOV, V. K., LÎKOV, M. V., ARHIPOVA, L. N. ş.a., Him., Prom. nr. 3, mart. 1983, p. 31—34.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Acetoxilarea unor α-olefine la 1, 2-diolacetaţi. În ultimii ani a fost descrisă o nouă sinteză, lipsită de clor, a oxidului de etilenă şi oxidului de propilenă. Ca produse intermediare ale oxiranilor au fost obţinute 1, 2-glicolacetaţi prin oxidarea foarte selectivă a etenei respectiv propenei, cu oxigen molecular, în acid acetic. Aceste produse intermediare sînt foarte avantajoase pentru obţinerea de 1, 2-dioli. Acetoxilarea α-olefinelor $C_2 - C_{10}$ în acid acetic este catalizată de Pd(III), la presiuni de 0,1—5,15 MPa şi temperaturi de 60—100°C. Prin folosirea unui cocatalizator format din azotat de litiu şi clorură de litiu rezultă selectiv numai glicolmono- şi diacetat ceea ce este important pentru aplicarea reacţiei într-un procedeu industrial. Acetoxilarea etilenei şi propenei la mono- şi diacetaţi este o reacţie de ordinul unu faţă de olefină. La oxidarea au loc două reacţii în paralel, ambele de ordinul unu: formarea monoacetatului şi formarea diacetatului. Raportul dintre cele două viteze de reacţii se găseşte, pentru seria omologă cercetată, constant la 7,3. Energia de activare pentru monoacetat este 12,5 kJ/mol, iar pentru diacetat, ea este 11,6 kJ/mol. Pe baza rezultatelor experimentale se discută mecanismul reacţiei de acetoxilare.

MISTRIK, E. J., şi MATEIDES, A., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 2, febr. 1983, p. 90—94.

E.B.

Recuperarea acidului acetic prin extracţie. Acidul acetic este acidul carboxilic alifatic cel mai mult utilizat. Pe de o parte serveşte drept solvent în cele mai diferite cazuri, iar pe de altă parte figurează ca partener în numeroase reacţii chimice. În cursul multora din aceste utilizări rezultă acid acetic diluat. Recuperarea acestuia sub formă concentrată dobîndeşte o importanţă economică tot mai mare, dată fiind creşterea preţurilor de materii prime. Separarea unui amestec de acid acetic—apă prin rectificare simplă este îngreuiată de faptul că acest amestec prezintă factori de separare foarte mici. În practica industrială, această separare se realizează prin adăugarea unei substanţe auxiliare urmată de distilarea azeotropă sau de extracţia lichid—lichid. Pînă la concentraţii ale acidului acetic de pînă la 30—40% în greutate, această din urmă metodă este mai economică. Drept solvenţi adăugaţi, se preferă acetatul de etil sau metilizobutilcetona (MIBC). În articol se dă schema tehnologică a unei instalaţii de recuperare a acidului acetic prin extracţie

lichid-lichid. Instalaţia constă în esenţă dintr-o coloană de extracţie, o coloană de recuperare a solventului şi o coloană de stripare. Costul separării solventului de acidul acetic este determinat pentru costul procesului global şi modul de separare este descris separat pentru acetatul de etil, respectiv MIBC. Drept coloană de extracţie se utilizează de obicei una pulsantă.

PILLHOFER, T., Chem. Ind., 105, (XXXV) nr. 3, mart. 1983, p. 155—157.

A.W.

Perspectiva chimiei C_1. În denumirea „chimie C_1" sînt cuprinse procesele care conduc la formarea de compuşi cu legături carbon-carbon din gaz de sinteză, metanol, formaldehidă şi acid formic. Marele număr de produse chimice potenţial accesibile pe această cale include etilenglicolul, acidul şi anhidrida acetică, acetaldehida, etanolul, alcooli şi acizi alifatici superiori, alcooli şi acizi aromatici, alchene şi alcani. Tendinţele anterioare ale preţului petrolului conduceau la estimări privind superioritatea economică a căii cărbune-gaz de sinteză-produse, încă din cursul acestui deceniu. Recenta scădere a preţului petrolului limitează, fără a anula, rolul important acordat în ultimile decenii programelor de cercetare pentru elaborarea de procese C_1.

AQUILO, A. şi altii, Hydroc. Process., **62**, nr. 3, mart. 1983, p.57—65.

T.S.

50 ani de tehnologie a uleiurilor şi grăsimilor vegetale — Un raport de experienţe. Într-o trecere în revistă a dezvoltării tehnologiei uleiurilor şi grăsimilor vegetale între anii 1932 şi 1982 sînt tratate în primul rînd acele domenii în care autorul a putut contribui la optimizarea fazelor tehnologice şi la realizarea unor produse finale calitativ îmbunătăţite. Se descriu în detaliu: influenţa compoziţiei solventului asupra pierderilor de benzină şi asupra reţinerii de hidrocarburi la extracţia seminţelor oleaginoase, îmbunătăţirea procedeului de îndepărtare a lecitinei, îndepărtarea completă a depunerilor din uleiurile extrase şi influenţa ei asupra calităţii rafinatului, metodele pentru determinarea pierderii de rafinare şi pentru evaluarea calităţii uleiurilor brute şi rafinate, compararea diferitelor metode de neutralizare cu alcalii, relaţii între activitatea pămîntului decolorant şi stabilitatea la oxidare a uleiurilor, recuperarea uleiului din pămîntul decolorant uzat, neutralizarea distilativă şi determinarea condiţiilor optime de dezodorizare. Raportul se încheie cu indicaţii privind importanţa pentru industria prelucrătoare de grăsimi a grăsimilor speciale obţinute prin hidrogenare, transesterificare sau fracţionare.

PARDUN, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 1, ian. 1983, p. 1—18

A.W.

MEDICAMENTE

Instrucţiunile standard ale regimului de exploatare sau procedeele standard ale regimului de exploatare în întreprinderile farmaceutice. Potrivit regulilor de bună practică a fabricaţiei (GMP) elaborate de WHO (Organizaţia Mondială a Sănătăţii) producţia de medicamente trebuie să fie controlată conform specificaţiilor în vederea punerii la dispoziţia pacienţilor de medicamente calitativ superioare. Acestea includ nu numai specificaţiile de fabricaţie şi testare dar şi procedeele standard ale regimului de exploatare (SOP) care ar trebui să formeze bazele unor norme standard de acţiune şi decizie, ajutînd astfel cadrelor cu pregătire superioară şi operatorilor să acţioneze şi să decidă în condiţii de siguranţă tehnică. De asemenea SOP ar trebui să constituie rezultatul unei deliberări mutuale asupra problemelor care se ivesc permanent.

Se descrie modul de alcătuire al acestor procedee standard ale regimului de exploatare, ca un proces creator şi social, fiind de reţinut patru principii de bază (prezentate sub forma unei diagrame): 1. principiul expresivităţii; 2. principiul activităţilor spontane; 3. principiul asemănării cu practica; 4. principiul asigurării utilităţii. Analiza funcţională a consideraţiilor generale privind căile de fabricaţie a medicamentelor şi asigurarea calităţii lor în vederea obţinerii de produse eficiente pentru menţinerea sau restaurarea sănătăţii, se reprezintă grafic. De asemenea, se reprezintă grafic şi corelaţia dintre procedeul standard de exploatare — specificaţia de testare — specificaţia referitoare la fabricaţie. Procedeele de exploatare sînt cerute adiţional pentru fabricaţia specifică produsului şi specificaţiile de testare pentru toate sectoarele şi operaţiunile producţiei farmaceutice cum ar fi, de exemplu: prelevarea materialelor folosite, igiena producţiei şi a personalului, curăţirea maşinilor şi încăperilor, exploatarea maşinilor şi dispozitivelor, executarea controalelor de proces.

JARSEN, D. KLINGELHÖLLER, W., NAUMANN, TH. şi SCHÖNDURE, E., Drugs Made in Germany, **25**, nr. 4, 1982, p. 161—170.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Noi pigmenţi anticorosivi pe bază de pigmenţi de zinc sub formă de paiete. Se face o comparaţie între zincul sub formă de pulbere şi zincul sub formă de paiete, mai ales în ceea ce priveşte acţiunea anticorosivă, care se bazează pe două principii: acţiunea catodică şi acţiunea de barieră. Acţiunea anticorosivă a pigmenţilor a fost testată cu testul de imersie Bullet-Hole. Spre deosebire de pigmenţii din pulbere de zinc, cei din paiete de zinc imprimă vopselelor respective un CPV slab, ceea ce reprezintă anumite avantaje tehnologice, dar vopsele pe bază de paiete de zinc se distrug mai repede decît cele pe bază de pulbere de zinc. Ele trebuie deci modificate. Aceasta se poate realiza prin încorporarea unor inhibitori. Pentru micşorarea reactivităţii paietelor de zinc se pot folosi paiete de aluminiu, cromat de Zn—K, mică, sau chiar sisteme de trei pigmenţi: paiete de zinc/cromat/mică. În funcţie de condiţiile mediului înconjurător, sistemele cu paiete de zinc pot fi formulate pentru un mecanism de protecţie fie catodică, fie sub formă de barieră.

BESOLD, R., Farbe Lack, **89**, nr. 3, mart. 1983, p. 167—173.

E.B.

Factorii care influenţează aderenţa vopselelor alchidice apoase pe table de oţel. Influenţa răşinii melaminice care reacţionează cu alchidul şi a concentraţiei pigmentare volumice. Sisteme de liant apoase au intrat din ce în ce mai mult în industria lacurilor, unde înlocuiesc pe măsură crescîndă sistemele ce conţin solvenţi datorită atît creşterii preţurilor, cît şi disponibilităţii insuficiente a solvenţilor obţinuţi din produse pe bază de petrol. Se cunoaşte, însă, relativ puţin cu privire la condiţiile în care la sistemele solubile în apă, se poate realiza o capacitate de aderenţă bună, mai ales cînd trebuie să se aibă în vedere diferitele materiale folosite drept suport. Scopul cercetărilor autorilor a fost stabilirea măsurii în care modificarea componentei melaminice acţionează asupra sistemelor alchid-melaminice şi ce influenţă are CVP-ul (concentraţia pigmentară volumară) asupra aderenţei în cazul unor sisteme speciale de răşini alchidice solubile în apă, pe suport de tablă de oţel. Pe lîngă capacitatea de aderenţă au fost cercetate şi alte proprietăţi, ca: luciul, rezistenţă la zgîriere, flexibilitatea lacului şi stabilitatea faţă de influenţa unor solvenţi. Valorile aderenţei au fost determinate după metoda Stirn.

PREMKUMAR, N., SATHYANARAYANA, M. N., BALAKRISHNA, R. S., SHISALKAR, M. M. şi SIVASAMMBAN, M. A., Farbe Lack, 89, nr. 3, mart. 1983, p. 174—177.

E.B.

Indicatori tehnico-economici '80

c. Procedeul El Paso Polyolefins

Acest procedeu permite obținerea, în proces continuu, a polietilenei cu densități de 0,915—0,930, prin polimerizarea etilenei, într-un reactor tubular, în prezența radicalilor liberi ca inițiatori de polimerizare, la presiuni și temperaturi ridicate. Polimerul astfel obținut este folosit la fabricarea filmelor transparente pentru ambalaje.

În acest procedeu, etilena proaspătă este comprimată, într-o primă etapă, la presiunea de 280 at. Împreună cu aceasta, se pot introduce, în funcție de necesități, și alți comonomeri, ca propilena, 1-butena și acetatul de vinil. Gazele astfel pregătite sînt introduse într-un supercompresor, de unde, evacuate la presiunea de 2600 at, sînt preîncălzite, la temperatura de prepolimerizare, și apoi, introduse în reactorul de polimerizare tubular, unde temperatura de polimerizare este reglată prin răcirea spațiului intertubular, iar căldura este valorificată, sub formă de abur de joasă presiune.

Inițiatorii de polimerizare sînt introduși în reactor odată cu etilena. Ei sînt, de fapt, un amestec de peroxizi dizolvați într-un solvent (de obicei hexan). Pentru a evita supraîncălzirile locale, provocate de injecția inițiatorilor, ei pot fi injectați prin mai multe puncte.

Gradul de conversie a etilenei în polietilenă depinde de sortul de polietilenă dorit a se realiza și variază, în general, între 15—25%. La ieșirea din reactor, produsele de reacție sînt destinse, pentru a separa polimerul format, din monomerul nereacționat, care, după purificare, este reciclat.

Polimerului topit rezultat i se adaugă diverși aditivi și stabilizatori, apoi este extins, granulat și ambalat.

La o instalație cu o capacitate de producție de 70 000 t/an, și al cărei cost, la limita bateriei, este, în prețuri 1981, apreciat la 35 mil. $, consumurile specifice de utilități, pe tona de polietilenă sînt următoarele:

— abur, kg/t;	600
— energia electrică kWh/t	960
— apă de răcire m^3/t,	351
— manopera directă oameni pe schimb	5

În S.U.A., acest procedeu a fost aplicat industrial în două instalații, amplasate în Texas și care dispun de o capacitate totală de producție de 350 000 t/an, aparținînd companiei El Paso.

Procedeul este aplicat și în alte instalații, amplasate în S.U.A., Europa și Japonia, dispunînd de o capacitate totală de producție, de 1 300 000 t/an.

d. Procedeul Imhausen International

Acest procedeu permite obținerea unei polietilene granulate, cu o densitate de 0,915—0,930 g/cm^3, sau a unor copolimeri cu acetatul de vinil, cu pînă la 30% concentrație.

În acest procedeu, etilena proaspătă este comprimată, în amestec cu etilena recirculată din circuitul de joasă presiune, și precomprimată și, apoi, amestecată cu inițiatori de polimerizare, moderatori și comonomeri, precum și cu etilena reciclată din circuitul de înaltă presiune, întregul amestec fiind comprimat, în continuare, la presiunea de polimerizare. După comprimarea finală, gazele sînt introduse, continuu, în reactorul tubular de polimerizare.

Din reactor, produsele de reacție sînt evacuate, printr-o vană specială, într-o instalație de separare, constînd dintr-un separator de înaltă presiune și un separator de joasă presiune, în care etilena nereacționată este separată de polietilenă topită, și reciclată. Întrucît în instalații se acumulează mici cantități de gaze inerte, etilena recuperată este parțial purjată, înainte de a fi trimisă la instalația de purificare. După purificare, ea este reintrodusă, prin comprimare, în reactorul de polimerizare, împreună cu etilena proaspătă.

Polietilena topită din separatorul de joasă presiune este omogenizată și granulată, uscată și depozitată.

Gradul de conversie a etilenei la polietilenă este de 36%, la o trecere.

Procedeul se aplică în instalații unitare, cu capacități de producție de pînă la 180 000 t/an pe linie tehnologică.

Consumurile specifice de materii prime și utilități, pe tona de polietilenă granulată, variază între limitele de mai jos, în funcție de sortul de polietilenă fabricat.

— etilenă 99,9%, kg	1020—1030
— inițiatori și moderatori, mărci	4
— chimicale și lubrefianți	4
— energie electrică, kWh	780—1080
— apă de răcire (Δt=10°C), m^3	100—130
— abur de 28 at, t	0,12—0,2
— abur debitat de 3 at, t	0,35—0,5
— abur debitat de 10 at, t	0,2—0,35
— manopera directă, oameni/schimb	5

Procedeul descris este aplicat în numeroase instalații industriale, totalizînd o capacitate de producție de 1 800 000 t/an.

Aceste instalații sînt amplasate în S.U.A., R. F. Germania, Uniunea Sovietică, Japonia, Spania, Pakistan, Olanda, R. S. F. Iugoslavia, Canada, R. P. Chineză și Thailanda.

55. *POLIETILENA DE DENSITATE MARE*

a. Procedeul Hoechst

Acest procedeu permite obținerea polietilenei de densitate mare, prin polimerizarea etilenei la presiuni joase.

În acest procedeu, etilena cu sau fără adaos de mici cantități de comonomeri, este introdusă continuu, în amestec cu catalizatorul și hidrocarbura folosită ca solvent în reactoare de polimerizare de mari dimensiuni. Reacția de polimerizare are loc în suspensie, polimerul rezultînd sub formă de pulbere. Procesul de polimerizare decurge, în general, la presiuni de sub 10 at și la temperaturi variind între 80—90°C. Întrucît catalizatorul folosit în reacție are o activitate foarte mare, el este adăugat, în timpul procesului de polimerizare, în cantități mici, așa încît să nu mai fie necesară eliminarea catalizatorului după polimerizare.

Datorită faptului că în proces conversia etilenei la polietilenă este practic totală, nu sînt necesare nici reciclarea etilenei și nici sisteme de recuperare a acesteia.

Hidrocarbura folosită drept solvent în reactorul de polimerizare se separă de polietilena formată prin centrifugare, polimerul astfel rezultat fiind uscat într-un curent de azot, într-un uscător cu strat fluidizat.

Cea mai mare parte a solventului folosit la polimerizare este recuperat prin centrifugare și reciclat direct în reactor.

Pulberea de polietilenă de densitate mare astfel obținută este granulată sau preparată în condițiile dorite și apoi granulată.

Consumurile specifice de materii prime și utilități, pe tona de polietilenă de mare densitate, granulată, sînt următoarele:

— etilenă și comonomeri, kg	1025
— hidrogen, kg	1
— solvent (hidrocarbură), kg	15
— catalizatori auxiliari, mărci	15
— abur (5 at), t	0,5
— apă de răcire (Δt=10°C), m^3	165
— energie electrică, kWh	450
— azot, Nm^3	60

Procedeul descris este aplicat în numeroase instalații industriale, a căror capacitate totală de producție este de 1 200 000 t/an.

b. Procedeul Chemische Werke Hüls

Acest procedeu permite obținerea unor polietilene de densitate mare, cu greutăți moleculare diferite, după necesitate, prin polimerizarea etilenei, în prezența de catalizatori organometalici, de tip Ziegler.

Sistemul catalitic folosit, cu o mare activitate, este pregătit într-o mică instalație specială și este trimis, sub presiune, în reactor, cu ajutorul unei hidrocarburi de mare puritate, cu punct de fierbere între 60—80°C.

În reactorul de polimerizare, se introduce etilenă pură sau, după necesități, în amestec cu mici cantități de propilenă sau butilenă. Polimerizarea are loc în suspensie, la temperaturi variind între 70—90°C, și la presiuni între 25—40 at. După polimerizare, masa de reacție este evacuată într-un vas intermediar, unde este decomprimată, permițînd separarea etilenei nereacționate. Aceasta este reciclată în reactor.

Suspensia de polietilenă rezultată este centrifugată, pentru separarea hidrocarburii utilizată ca solvent, cu recuperea și reciclarea acestora, în reactor, după ce polimerii inferiori au fost separați.

Pulberea de polietilenă rezultată la centrifugare este uscată, cu ajutorul unui curent de azot și, apoi, este supusă granulării.

Ținînd seama de faptul că în procesul de polimerizare se folosesc numai cantități foarte mici de catalizatori, nu sînt necesare separarea și recuperarea acestora din masa de polimeri.

Consumurile specifice de materii prime și utilități, pe tona de polietilenă pulbere sînt:

— etilena, kg	1030
— solvent, kg	10
— catalizatori, mărci	10—15
— energie electrică, kWh	440
— apă de răcire, m^3	140
— aburi, t	0,6
— azot, Nm^3	60

Procedeul descris este aplicat în 4 instalații și anume: o instalație cu o capacitate de producție de 20 000 t/an și alte trei instalații, de cîte 40 000 t/an, fiecare.

c. Procedeul Phillips Petroleum

Acest procedeu este un procedeu de presiune relativ joasă, care permite obținerea, în proces continuu, a polietilenei, din etilena cu o puritate de minimum 99%.

Procedeul constă în introducerea în reactorul de polimerizare a unui catalizator solid, a etilenei și a unui solvent. Polietilena rezultată prin polimerizare în suspensie este separată de solvent, prin centrifugare.

Datorită productivității foarte ridicate a catalizatorului utilizat, cantitățile de catalizatori folosite sînt foarte mici, așa încît nu sînt necesare extragerea și recuperarea acestuia din masa de polimeri.

Pulberea de polietilenă este introdusă în extruder cu aditivi corespunzători și granulată.

Temperatura și presiunea de lucru folosite la polimerizare sînt moderate iar solventul este recuperat și refolosit la polimerizare.

Gradul de conversie a etilenei la polietilenă este, în acest procedeu, de peste 97%. Polietilena rezultă cu densități între 0,93—0,96 g/cm^3 și acoperă un mare număr de domenii de utilizare.

Procedeul descris este industrializat în S.U.A., în 7 instalații.

De asemenea, el este aplicat și în instalații construite în Anglia, Belgia, Brazilia, Franța, R. F. Germania, Italia, Spania, Japonia, R. S. F. Iugoslavia, Norvegia și Irak.

56. *PROPILENA*

Procedeul Ruhr Chemie

Acest procedeu permite obținerea propilenei prin cracarea catalitică a izobutiraldehidei. Ca subproduse, rezultă oxid de carbon și hidrogen, care pot fi utilizate ca materii prime în oxosinteză.

Reacția de cracare catalitică a izobutiraldehidei decurge în fază gazoasă, într-un reactor cilindric, cu fasciculul tubular, la temperaturi variind între 250—300°C, la o presiune ușor crescută peste cea atmosferică, în prezența unui catalizator în strat fix, conținînd un metal din grupul platinei.

Reacția decurge în prezența vaporilor de apă, gradul de conversie a izobutiraldehidei în etilenă, oxid de carbon și hidrogen fiind de 55%, la o trecere. Ca urmare, izobutiraldehida nedescompusă este reciclată. În timpul procesului de cracare, o mică parte din propilena rezultată este hidrogenată la propan.

Catalizatorul de cracare utilizat, are o perioadă de utilizare destul de mare și poate fi, apoi, regenerat de mai multe ori.

Depunerile de carbon și de alte produse rezultate în timpul cracării pe suprafața catalizatorului se elimină, in situ, prin combustia acestuia cu aer.

După separarea apei și a izobutiraldehidei nedescompuse, gazele rezultate din cracarea catalitică sînt comprimate și trimise direct la instalația de oxosinteză, întrucît ele nu conțin produse secundare nedorite, care să împiedice hidroformilarea propilenei. Luînd în considerare pierderile tehnologice în proces, prin cracarea unei tone de izobutiraldehidă, rezultă aproximativ 480 kg de propilenă și circa 580 Nm^3 amestec de oxid de carbon și hidrogen.

Consumurile specifice de utilități pe tona de izobutiraldehidă cracată, inclusiv energia necesară comprimării gazelor la presiunea de 35 at, sînt următoarele:

— energie electrică, kWh	250
— abur de 3 at, t	1,3
— apă de răcire (Dt=10°C), m^3	18
— combustibili (4200 kJ/kg), kg	65

(Continuare în nr. 8)

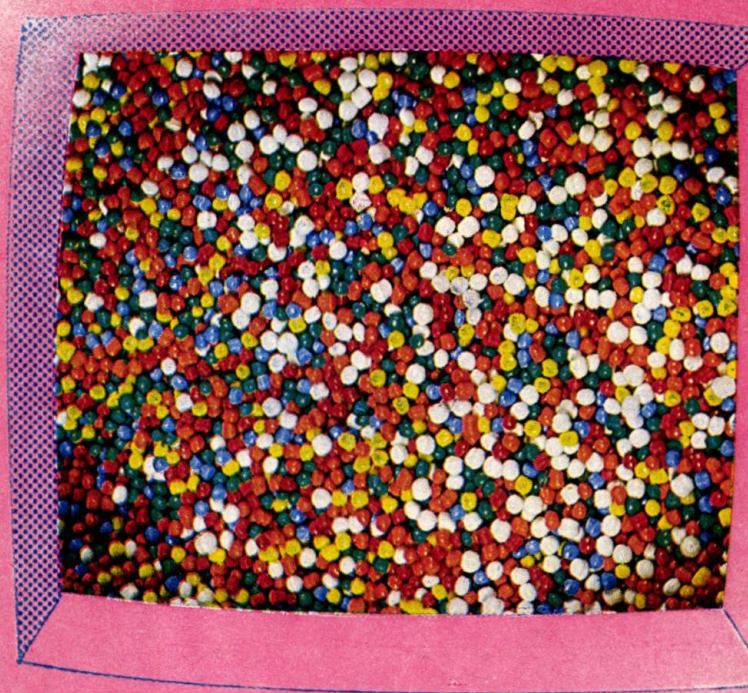
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

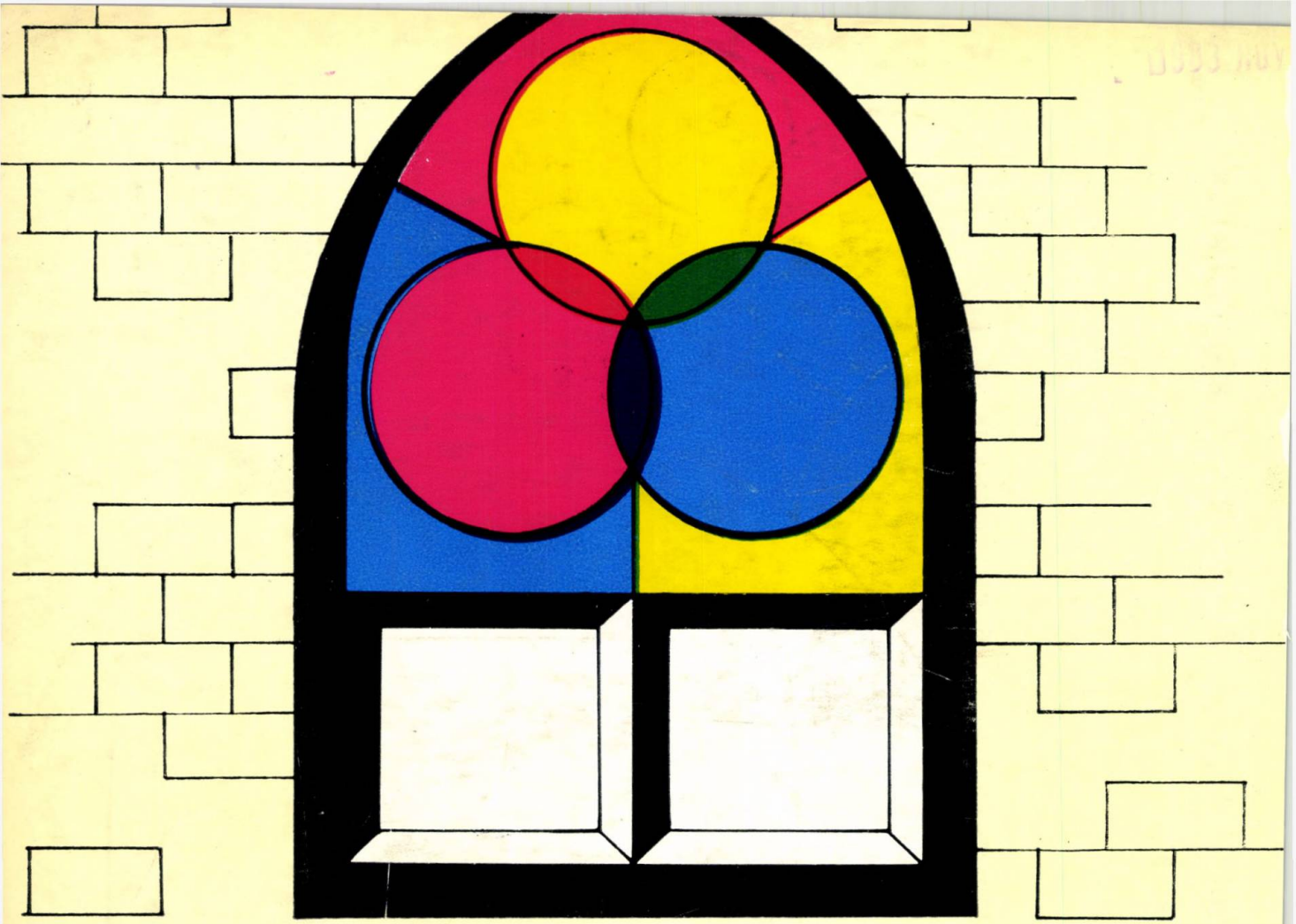
ROMANIAN



PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P O B 1—74
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene



ROMANIAN PAINTS AND VARNISHES

The Romanian paints and varnishes industry produces by its up-to-date units POLICOLOR-Bucharest, AZUR-Timişoara and SINTEZA-Oradea

about 2,200 grades of paints and varnishes on oil and synthetic resins basis, with wide utility in industry and as consumer goods

about 750 grades of printing inks

A great deal of these products are exported to 30 countries throughout the world by

CHIMIMPORTEXPORT
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. • Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697 • P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

446

Vegyészet

revista de chimie

REFERALVA

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

august 1983
vol. 34 pag. 673—772
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (8) 673—772 (1983)

8

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:

CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

august 1983
vol. 34 pag. 673—772
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (8) 673—772 (1983)

8

COLEGIUL DE REDACŢIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; G. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor-şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * *

Chimia, ramură prioritară a industriei 680

C. ANDREI, P. IOANA şi V. DOBRESCU

Progrese în cunoaşterea mecanismului termooxidării şi stabilizării poliolefinelor 685

V. PĂRĂUŞANU şi S. IVANCENCO

Antioxidanţi triazinici 693

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE şi D. ZĂVOIANU

Derivaţi 1,2,3,4-tertrahidro-5-H-pirido[4,3,-b]-indolici 703

R. STOICA, M. VINCZE, L. DARADICS, E. MAURER, V. BURGHELEA şi C. PÎRLOG

Aspecte privind structura N-polioxietilenalchilamidelor. II 706

G. MIHĂILĂ, C. LUCA, D. DRANGA, N. BÎLBĂ şi E. IONESCU —

Obţinerea ciclohexanolului din ciclohexenă 709

M. MOCIOI, M. STERIO şi L. FILIPESCU

Heteronucleaţia carbonatului de calciu din soluţii impure de azotat de amoniu 712

A. CURTIFAN, G. REGNEALĂ şi M. TURTUREANU

Tendinţe privind reducerea consumurilor energetice la instalaţiile de amoniac 716

R. MIHAIL, G. MARIA şi LIU CHING TAO

Determinarea condiţiilor de operare pentru un reactor de hidrogenare a nitrobenzenului cu ajutorul analizei de senzitivitate 722

G. PANAITESCU şi S. DUMITRESCU

Posibilităţi de optimizare a procesului de hidrocracare 728

V. PAMFIL

Modele matematice ale corelaţiilor Lockhart-Martinelli 732

S. STERNBERG, G. A. MATEESCU, C. DOBOŞ şi E. COMĂNESCU

Formarea electrochimică a plăcilor acumulatorului acid cu plumb 736

I. ANGHELACHE, V. BRÎNZOI şi I. BIVOLARU

Efectul corosiv al metanolului şi al amestecurilor de benzine — metanol asupra unor componente ale motorului Dacia-1300 744

C. LITEANU şi I. PANOVICI

Stabilirea conţinutului de anhidridă maleică liberă în aductul răşină C_5—anhidridă maleică, cu ajutorul testului secvenţial al raportului probabilistic 750

T. CONSTANTINESCU

Natura unor impurităţi ce însoţesc produsul Furosemid 753

Brevete 743, 749 ● Documentare 766 ● Noutăţi pe meridiane 757 ● Recenzii 684, 721, 727, 731

COPERTA: Întreprinderea de anvelope „Danubiana". Aspect interior

CONTENTS

* * *

Chemistry—Prioritary Branch of the Industry 680

C. ANDREI, P. IOANA, V. DOBRESCU

Advances in the Knowledge of Polyolefins Thermooxidation and Stabilization Mechanism 685

V. PĂRĂUŞANU, S. IVANCENCO

Triazinic Antioxidants 698

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU

1,2,3,4-Tetrahydro-5-H-pirido[4,3-b]indolic Derivatives 703

R. STOICA, M. VINCZE, L. DARADICS, E. MAURER, V. BURGHELEA, C. PÎRLOG

Aspects Regarding the Structure of N-polyoxyethylene Alkylamides. II 706

G. MIHĂILĂ, C. LUCA, D. DRANGA, N. BÎLBĂ, E. IONESCU

Manufacturing of Cyclohexanole from Cyclohexene 709

M. MOCIOI, M STERIO, L. FILIPESCU

Heteronucleation of Calcium Carbonate from Impure Ammonium Azotate Solutions 712

A. CURTIFAN. G. REGNEALĂ, M. TURTUREANU

Trends in the Reduction of Energetic Consumptions in Ammonia Plants 716

R. MIHAIL, G. MARIA, LIU CHING TAO

Determination of the Operating Conditions for a Reactor of Nitrobenzene Hydrogenation by Means of Sensitivity Analysis 722

G. PANAITESCU, S. DUMITRESCU

Possibilities of Optimizing the Hydrocracking Process 728

V. PAMFIL

Mathematical Models of the Lochart-Martinelli Correlations 732

S. STERNBERG, G. A. MATEESCU, C. DOBOŞ, E. COMĂNESCU

Electrochemical Forming of the Plates of the Acid Accumulator with Lead 736

I. ANGHELACHE, V. BRÎNZOI, I. BIVOLARU

Corrosive Effect of Methanol and of Gasoline-methanol Mixtures on Some Parts of the Dacia-1300 Car Engine 744

C. LITEANU, I. PANOVICI

Determination of the Free Maleic Anhydride Content in the C_5 Resin-maleic Anhydride Adduct by the Sequential Test of the Probabilistic Ratio 750

T. CONSTANTINESCU

Nature of Some Impurities Contained in Furosemide 753

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Tyres Plant Danubiana. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Химия — Преимущественная отрасль промышленности 680

К. АНДРЕЙ, П. ИОАНА, В. ДОБРЕСКУ

Успехи в познании механизма термоокисления и стабилизации полиолефинов 685

В. ПЭРЭУШАНУ, С. ИВАНЧЕНКО

Триазинные антиоксиданты 698

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, О. КУЗА, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. ЗЭВОЯНУ.

2,3,4,5-Тетрагидро-1-Н-пиридо(4,3-в)индольные производные 703

Р. СТОЙКА, М. ВИНЕХ, Л. ДАРАДИЧ, Е. МАУЕР, В. БУРГЕЛЯ К. ПЫРЛОГ.

Некоторые аспекты структуры-полиоксиэтиленалкиламидов. II 706

Г. МИХЭИЛЭ, К. ДУКА, Д. ДРАНГА, Н. БЫЛБЭ, Е. ИОНЕСКУ

Получение циклогексанола из циклогексена 709

М. МОЧОЙ, М. СТЕРИО, Л. ФИЛИПЕСКУ

Гетеронуклеация углекислого кальция из загрязненных растворов азотнокислого аммония 712

А. КУРТИФАН, Г. РЕГЕАЛЭ, М. ТУРТУРЕАНУ

Тенденции в области снижения энергетических расходов в аммиачных установках 716

Р. МИХАИЛ, Г. МАРИЯ, ЛЬЮЧИНГ ТАО

Определение условий оперирования реактора гидрирования нитробензола с помощью анализа сензитивности 722

Г. ПАНАИТЕСКУ, С. ДУМИТРЕСКУ

Возможностиоптимизации процесса гидрокрекинга 728

В. ПАМФИЛЬ

Математические модели корреляций Локарт-Мартинелли 732

С. ШТЕНБЕРГ, Г. А. МАТЕЕСКУ, К. ДОБОШ, Е. КОМЭНЕСКУ

Электрохимическое формование пластинок свинцовых аккумуляторов 736

И. АНГЕЛАКЕ, В. БРЫНЗОЙ, И. БИВОЛАРУ

Коррозионный эффект метанола и смесей бензин-метанол на некоторые детали двигателя Дачия-1300 в лабораторных условиях 744

К. ЛИТЯНУ, И. ПАНОВИЧ.

Определение содержания свободного малеинового ангидрида в аддуте смола C_5-малеиновый ангидрид с помощью секвенциального метода вероятностного соотношения 750

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ

Природа некоторых примесей, сопровождающих соединение фуроземид 753

ОБЛОЖКА: Предприятие шин Данубиана. Внутрений вид.
Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

* * *

Chemie — Hauptzweig der Industrie 680

C. ANDREI, P. IOANA, V. DOBRESCU

Neue Erkenntnisse im Bezug auf dem Mechanismus der Thermooxidation und Stabilisierung der Polyolefine 685

V. PĂRĂUȘANU, S. IVANCENCO

Triazinische Antioxydantien 698

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGAGHEORGHE, D. ZĂVOIANU

2,3,4,5-Tetrahydro-1-H-pirido(4,3,-b)-Indolderivate 703

R. STOICA, M. VINCZE, L. DARADICS, E. MAURER, V. BURGHELEA, C. PÎRLOG

Betrachtungen betreffend die Struktur der N-Polyoxiäthylenalkylamide. II 706

G. MIHĂILĂ, C. LUCA, D. DRANGA, N. BÎLBĂ, E. IONESCU

Die Herstellung des Zyklohexanols aus Zyklohexen 709

M. MOCIOI, M. STERIO, L. FILIPESCU

Heterogene Kristallkeimbildung des Kalziumkarbonats aus unreinigen Ammoniumnitratlösungen 712

A. CURTIFAN, G. REGNEALĂ, M. TURTUREANU

Tendenzen bezüglich der Energieersparung bei Ammoniakanlagen 716

R. MIHAIL, G. MARIA, LIU CHING TAO

Bestimmung der Betriebsbedingungen für einen Nitrobenzolhydrierungsreaktor mit Hilfe der Sensitivitätsanalyse 722

G. PANAITESCU, S. DUMITRESCU

Optimierungsmöglichkeiten für den Hydrocrackungsprozess 728

V. PAMFIL

Mathematische Modelle der Lochart — Martinelli-Korrelationen 732

S. STERNBERG, G. A. MATEESCU, C. DOBOȘ, E. COMĂNESCU

Die elektrochemische Formung von Platten für saueren Bleiakkumulator 736

I. ANGHELACHE, V. BRÎNZOI, I. BIVOLARU

Die korrosive Wirkung des Methanols und der Benzin — Methanolmischung auf einige Motorteile des Dacia 1300-PKWs 744

C. LITEANU, I. PANOVICI

Bestimmung des freien Maleinsäureanhydridgehalts im C_5-Harz-Maleinsäureanhydridaddukt mit Hilfe des Sequentialtestes des Wahrscheinlichkeitsverhältnisses 750

T. CONSTANTINESCU

Arten einiger Verunreinigungen des Produktes Furosemid 753

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Reifenwerk Danubiana. Innenansicht

SOMMAIRE

* * *

Chimie—branche prioritaire de l'industrie 680

C. ANDREI, P. IOANA, V. DOBRESCU

Progrès à la connaissance du mécanisme de la thermooxydation et de la stabilisation des polyoléfines 685

V. PĂRĂUȘANU, S. IVANCENCO

Antioxydants triaziniques 698

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, E. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGAGHEORGHE, D. ZĂVOIANU

Dérivés 1,2,3,4,-tetrahydro-5-H-pyrido-[4,3-bindoliniques 703

R. STOICA, M. VINCZE, L. DARADICS, E. MAURER, V. BURGHELEA C. PÎRLOG

Aspects concernant la structure des N-polyoxyéthylène alkylamides. II 706

G. MIHĂILĂ, C. LUCA, D. DRANGA, N. BÎLBĂ, E.IONESCU

Obtention du cyclohexanol de cyclohexène 709

M. MOCIOI, M. STERIO, L. FILIPESCU

Hétéronucléation du carbonate de calcium des solutions impures d'azotate d'ammonium 712

A. CURTIFAN, G. REGNEALĂ, M. TURTUREANU

Tendances concernant la réduction des consommations énergétiques aux installations d'ammoniac 716

R. MIHAIL, G. MARIA, LIU CHING TAO

Détermination des conditions d'opération pour un réacteur d'hydrogénation du nitrobenzène à l'aide de l'analyse de sensitivité 722

G. PANAITESCU, S. DUMITRESCU

Possibilités d'optimisation du processus d'hydrocraquage 728

V. PAMFIL

Modèles mathématiques des correlations Lockhart — Martinelli 732

S. STERNBERG, G. A. MATEESCU, C. DOBOȘ, E. COMĂNESCU

Formation électrochimique des plaques d'accumulateur acide à plomb 736

I. ANGHELACHE, V. BRÎNZOI, I. BIVOLARU

Effet corrosif du méthanol et des mélanges d'essences — méthanol sur les composants du moteur Dacia-1300 744

C. LITEANU, I. PANOVICI

Détermination du contenu d'anhydride maléique libre dans l'adduct résine C_5 — anhydride maléique à l'aide du test séquantiel du rapport de probabilité 750

T. CONSTANTINESCU

Nature de quelques impuretés qui accompagnent le produit furosémide 753

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: Entreprise d'enveloppes Danubiana. Aspect intérieur

LA CEA DE-A XXXIX-A ANIVERSARE A REVOLUȚIEI DE ELIBERARE SOCIALĂ ȘI NAȚIONALĂ, ANTIFASCISTĂ ȘI ANTIIMPERIALISTĂ

Chimia, ramură prioritară a industriei

Aniversăm într-o impresionantă unitate de acțiune și simțire istoricul act național și revoluționar înfăptuit în urmă cu 39 de ani, clasa noastră muncitoare, țărănimea, intelectualitatea, toți fiii patriei, fără deosebire de naționalitate, aduc un fierbinte omagiu Partidului Comunist Român sub a cărui înțeleaptă și hotărîtă cîrmuire își împlinesc cele mai înaripate aspirații, tovarășului Nicolae Ceaușescu, de numele căruia ei leagă pe merit momente marcante ale luptei revoluționare pe pămîntul României, ca și cele mai mari și semnificative înfăptuiri ale poporului nostru în drumul său neabătut spre comunism.

Oamenii muncii din țara noastră rememorează în acest moment solemn al istoriei patriei mărețele izbînzi ale poporului român în procesul de construcție a societății socialiste multilateral dezvoltate.

Încrezător în viitor, în perspectivele luminoase pe care le jalonează cu clarviziune științifică hotărîrile celui de-al XII-lea Congres al P.C.R., poporul nostru, strîns unit în jurul partidului, al secretarului său general, sărbătorește ziua de 23 August sub semnul marilor înfăptuiri dobîndite în toate sferele de activitate acționînd cu hotărîre și dăruire patriotică pentru realizarea exemplară a sarcinilor ce îi revin în acest an și pe întregul cincinal, conștient că prin aceasta își aduce o contribuție tot mai mare la înfăptuirea programului partidului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

O perioadă de transformări revoluționare fără precedent în viața țării de dinamism fără egal în dezvoltarea întregii societăți românești, cea mai fertilă și cea mai rodnică din întreaga istorie a patriei o reprezintă ultimii 18 ani inaugurați de Congresul al IX-lea de cînd în fruntea partidului se află marele revoluționar, patriot înflăcărat, militantul devotat cauzei partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu.

În această perioadă industrializarea s-a afirmat ca opțiune fundamentală a partidului și poporului nostru. Pe baza transpunerii consecvente în viață a acestei politici, printr-un efort propriu, remarcabil, România a lichidat starea de înapoiere economică și s-a transformat într-o țară industrial—agrară cu o industrie puternică și o agricultură în plin progres care înaintează rapid spre nivelul de țară cu dezvoltare economică medie.

La dezvoltarea impetuoasă a industriei românești un aport deosebit îl aduce industria chimică care a devenit o ramură prioritară a economiei naționale, îndeosebi după anul 1965.

În toți anii care au trecut din 1965 pînă în prezent, industria chimică a avut puternicul sprijin al partidului și statului nostru personal al secretarului general al partidului. Aplicarea în spirit activ militant a orientărilor și indicațiilor tovarășului Nicolae Ceaușescu a constituit temelia de granit pe care s-a consolidat chimia românească.

Acești ani rodnici au constituit un progres fără precedent al științei și tehnologiei chimice s-a reliefat înaltul potențial științific și tehnologic al cercetării și ingineriei chimice naționale, integrarea exemplară a muncii de cercetare și proiectare, a învățămîntului de specialitate cu programele de producție și dezvoltare în perspectivă ale industriei de profil, înaltul prestigiu și prețuire de care se bucură în lume chimia românească și realizările sale industriale — rezultate nemijlocite ale strălucitei activități de cercetare și conducerii întregii activități din acest domeniu de către tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, eminent chimist, om de știință și personalitate politică de largă recunoaștere internațională, căreia Institutul Central de Chimie îi datorează în cel mai înalt grad ținuta științifică exemplară și calitatea deosebită a realizărilor sale.

Cea de-a 39-a aniversare a zilei de 23 August, marea noastră sărbătoare națională este un fericit prilej de a prezenta realizările obținute în industria chimică românească, de noi angajamente pentru colectivele care lucrează în această ramură, pentru înfăptuirea marilor obiective ale cincinalului 1981—1985 menite să ridice pe noi trepte de progres economia națională.

Industria chimică deține un rol important în asigurarea economiei naționale cu produse și materii prime de înaltă calitate. Rolul de furnizor de materii prime și materiale destinate înnobilării unor resurse naturale a determinat și creșterea în ritmuri înalte a producției în această ramură. Cele peste 1800 de capacități și obiective de investiții puse în funcțiune din 1965 pînă în prezent asigură cerințele mereu crescînde ale economiei. În anul 1983 industria chimică românească își sporește ponderea la peste 17% în volumul total al producției industriale.

În această perioadă s-au construit noi complexe petrochimice pe platformele de la Borzești-Onești, Ploiești, Pitești, Rîmnicu-Vîlcea, Teleajen, Midia și Timișoara; Combinatele de îngrășăminte chimice de mare capacitate de la Craiova, Piatra Neamț, Tg. Mureș, Turnu-Măgurele, Năvodari, Arad, Slobozia și Bacău; Uzinele de fire și fibre artificiale și sintetice de la Brăila, București, Săvinești, Cîmpulung-Muscel, Iași, Roman, Vaslui, întreprinderile pentru prelucrarea materialelor plastice de la București, Buzău, Iași, Focșani, Bistrița-Năsăud, Sf. Gheorghe, Orăștie; fabricile de anvelope Danubiana — București, Zalău, Florești; combinatele și întreprinderile de articole tehnice din cauciuc de la București, Pitești, Tg. Jiu; întreprinderile de medicamente din București, de antibiotice Iași, Terapia Cluj-Napoca, cosmetice la Miraj-București, Farmec Cluj-Napoca, coloranți, lacuri și vopsele la Colorom-Codlea, Policolor-Bucu-

reşti, Sinteza-Oradea, produse sodice la Govora, Tîrnăveni, Giurgiu etc.

Unul din criteriile importante în aprecierea nivelului de dezvoltare economică este, precum se ştie, şi volumul producţiei fizice. Faţă de anul 1965, în 1982 s-au obţinut creşteri importante la produsele de bază ale industriei chimice. Astfel, la îngrăşăminte chimice de 9,2 ori, la amoniac de sinteză de 11,8 ori, la metanol de 8,5 ori, la fibre şi fire chimice de 11,1 ori, la aluminiu de 25 ori, la materiale plastice şi răşini sintetice (100% S.A.) de 7,8 ori, la cauciuc sintetic de 4,5 ori, la anvelope ATA de 4,4 ori, la medicamente de peste 4 ori, la detergenţi (100% S.A.) de 23,3 ori etc.

Cunoscîndu-se rolul chimizării ca factor de intensificare şi modernizare, de sporire a producţiei agricole, un accent deosebit s-a pus în cadrul dezvoltării industriei chimice, pe sporirea producţiei de îngrăşăminte. De la o singură fabrică de profil existentă în ţară la Valea Călugărească, cu o capacitate anuală de 110 tone superfosfat simplu, s-a ajuns ca, în 1982, cele 11 combinate şi fabrici existente să producă 2,7 milioane tone îngrăşăminte chimice (100% S.A.).

În cincinalul actual eforturile pentru dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte chimice sînt îndreptate, spre îmbunătăţirea continuă a structurii acestora, a raportului între conţinutul de N, P_2O_5, K_2O, în acelaşi timp, este prevăzută îmbunătăţirea sortimentelor destinate tuturor culturilor şi trecerea la producţia de îngrăşăminte cu microelemente. În general, se acordă prioritate creşterii producţiei celor care au un conţinut ridicat de substanţă activă (ureea şi superfosfatul triplu). Concentraţia medie a îngrăşămintelor chimice a crescut continuu de la 18—20% cît era în 1960, la 35% în 1975, iar după 1980 la peste 40%.

În domeniul îngrăşămintelor chimice s-au efectuat numeroase lucrări de cercetare în cadrul ICECHIM privind obţinerea de noi sortimente. Astfel, îngrăşămintele organo-minerale reprezintă produse noi, care, pe lîngă azot, fosfor şi potasiu, conţin şi substanţe organice macromoleculare naturale şi sintetice.

În încercările efectuate aceste substanţe s-au dovedit superioare îngrăşămintelor minerale. Alte tipuri de îngrăşăminte sînt cele foliere, care se prezintă sub formă lichidă conţinînd pe lîngă azot, fosfor, potasiu şi o gamă largă de microelemente (sub formă de săruri complexe).

În programul de protecţia plantelor elaborat de Ministerul Agriculturii şi Industriei Alimentare şi Ministerul Industriei Chimice, dezvoltarea cea mai importantă o vor cunoaşte erbicidele, care sînt cele mai solicitate nu numai pentru combaterea buruienilor ci şi pentru creşterea productivităţii muncii la lucrările din culturile prăşitoare. Se urmăreşte realizarea erbicidelor selective într-o gamă largă de substanţe specifice distrugerii buruienilor din fiecare cultură. La realizarea producţiei de pesticide ţara noastră ia în considerare alegerea celor mai indicate mijloace chimice pentru menţinerea echilibrului biologic general. Pentru a majora livrările de substanţe chimice necesare combaterii dăunătorilor, industria chimică va spori în actualul cincinal producţia de pesticide de 1,4—1,6 ori, şi va asimila noi sortimente cu eficienţă sporită şi remanenţă scăzută.

Dintre toate resursele de energie utilizate în lume, în ultimele decenii şi în prezent petrolul are cel mai important rol, ponderea sa reprezentînd aproximativ 60% în balanţa energetică mondială.

În prezent industria de prelucrare a petrolului din ţara noastră constituie un tot unitar cu industria petrochimică. Înterdependenţa acestor industrii, din ce în ce mai strînsă, este materializată prin realizarea de platforme chimice integrate în sistemele de alimentare cu utilităţi, resurse energetice, transferuri de produse în ambele sensuri prin aceasta înţelegîndu-se atît asigurarea din prelucrarea petrolului a materiilor prime pentru petrochimie, cît şi valorificarea prin includerea în produsele petroliere a unor fluxuri intermediare rezultate din instalaţiile petrochimice.

Pe baza celor menţionate rezultă că dezvoltarea prelucrării ţiţeiului în ţara noastră este marcată de creşterea substanţială a cantităţilor de materii prime pentru petrochimie. Exprimate în procente faţă de cantitatea de ţiţei prelucrat, materiile prime pentru petrochimie vor depăşi 15% în 1985.

Cerinţele moderne privind calitatea superioară a produselor petroliere, dezvoltarea bazei de materii prime pentru industria petrochimică şi creşterea ponderii ţiţeiurilor sulfuroase prelucrate în ţară au condus la necesitatea introducerii pe scară largă a proceselor de hidrogenare, ponderea capacităţilor de prelucrare ale acestor instalaţii fiind de 37% faţă de cantitatea de ţiţei prelucrat.

Programul de chimizare prevede adîncirea prelucrării prin aplicarea unor tehnologii moderne de mare capacitate, cu eficienţă economică superioară, fapt care va permite chiar în condiţiile diminuării cantităţii de ţiţei prelucrat, creşteri importante la produsele de bază (etilenă, propilenă, benzen, stiren, octanol, fenol, acetonă, DMT etc.).

În privinţa destinaţiei produselor petroliere pentru chimizare, se evidenţiază faptul că peste 50% din aceste resurse reprezintă materii prime pentru instalaţiile de piroliză. Această orientare este justificată de faptul că procesul de piroliză reprezintă principalul furnizor de produse care stau la baza industriei petrochimice. Întrucît majoritatea produselor cuprinse în acest program, sînt derivaţi ai etilenei şi propilenei, prin dezvoltările preconizate s-a urmărit şi realizarea unei structuri a consumului de etilenă şi propilenă, cît mai apropiate de tendinţa existentă pe plan mondial.

Din categoria produselor pentru materiale plastice cea mai dinamică creştere o prezintă poliolefinele datorită punerii în funcţiune în actualul cincinal a instalaţiilor aflate în construcţie pe platformele existente (Combinatul petrochimic-Piteşti, Combinatul petrochimic-Brazi) sau în noile combinate petrochimice de la Teleajen, Timişoara şi Midia. Dezvoltările în producţia de polimeri în cincinalul actual au fost orientate în mod special spre valorificarea superioară şi diversificarea sortimentelor de produse în vederea ridicării rentabilităţii la export şi asigurării necesarului intern de produse cu proprietăţi deosebite şi întrebuinţări specifice.

În contextul dezvoltării generale a chimiei româneşti, industria de sinteză şi industria de prelucrare a cauciucului au cunoscut creşteri substanţiale stimulate pe de o parte de asigurarea şi diversificarea bazei de materii prime, iar pe de altă parte, de cerinţele tot mai mari şi variate pe care le ridică celelalte ramuri ale economiei naţionale. În ţara noastră producţia de cauciuc sintetic a fost în 1982 de circa 140 mii tone, urmînd ca în 1983 să crească la 185 mii tone. Dezvoltarea şi modernizarea unor capacităţi de producţie existente, realizarea şi punerea în funcţiune a noi capacităţi pentru producţia de anvelope şi articole tehnice din cauciuc s-au înscris într-o dinamică strîns corelată cu necesităţile economiei naţionale. Pe de altă parte, rulajul anvelopelor a crescut în perioada 1965—1982 cu peste 50% produsele întreprinderilor româneşti fiind comparabile ca performanţe şi fiabilitate cu cele mai bune produse realizate pe plan mondial. În felul acesta s-au creat condiţiile pentru asigurarea echipării autoturismelor, autocamioanelor de mare tonaj ROMAN, a noilor tipuri de autobuze, troleibuze, tractoare de mare capacitate, combine şi a altor utilaje folosite în agricultură.

Producţia articolelor tehnice din cauciuc a înregistrat la rîndul ei un important salt cantitativ şi calitativ. Corelarea judicioasă a necesităţilor economiei naţionale cu aspectele tehnico—economice ale fabricaţiei a impus cu prioritate sistematizarea sortotipodimensiunilor, care depăşeau cîteva zeci de familii de repere. Acţiunea de tipizare, întreprinsă în strînsă legătură cu beneficiarii, a contribuit la realizarea acelor sortimente strict necesare economiei naţionale, cît şi solicitărilor la export — produse şi repere cu inserţii metalice, benzi transportoare şi furtunuri de înaltă presiune, articole presate cu funcţionalitate complexă solicitate de industria de automobile şi tractoare, produse pentru industria minieră, aeronautică etc. Asimilarea în ţară a cauciucului etilen—propilendienic şi a cauciucurilor nitrilice constituie un suport material de mare însemnătate pentru industria de prelucrare a cauciucului, în mod nemijlocit pentru realizarea unor articole tehnice cu rezistenţă la intemperii şi a unor produse destinate exploatării în contact cu solvenţi, uleiuri etc.

Dezvoltarea în România a producţiei de fenol, amoniac, caprolactamă, acrilonitril, acetat de vinil, alfametilstiren, precum şi a altor produse care intră în sinteza polimerilor prentru fabricarea fibrelor a făcut posibilă de asemenea, dezvoltarea fibrelor sintetice care se realizează pe trei platforme — cea de la Săvineşti, unde se produc aproape toate sortimentele de fire şi fibre poliamidice şi poliacrilice cunoscute astăzi pe plan mondial şi cele de la Iaşi şi Cîmpulung-Muscel, unde se produc fire şi fibre poliesterice. În prezent, producţia de fire şi fibre sintetice este orientată pe următoarele tipuri de produse: fibre acrilice, fire şi fibre poliamidice, fire şi fibre poliesterice, fibre polipropilenice. Producţia de circa 7 kg pe locuitor realizată în 1982 situează ţara noastră printre statele dezvoltate din acest punct de vedere, media mondială fiind sub 3 kg pe locuitor.

În precedentele cincinale au fost construite noi capacităţi de producţie bazate pe procedee originale, care au condus la obţinerea unor materii prime (caprolactame de puritate) comparabile cu cele mai bune de pe piaţa externă. Noile instalaţii de Relon sînt caracterizate printr-un nivel tehnic deosebit de ridicat. Aceste instalaţii produc fire continue tip mătase, fire texturate (Relontex), fire tehnice pentru cele mai diverse utilizări, reţele cord avînd rezistenţă superioară, fibră tip covor, granule poliamidice pentru piese turnate.

Totodată se pregăteşte introducerea unor tehnologii noi de fabricaţie, pentru mai multe fibre noi, precum şi o largă diversificare a firelor de bază prin introducerea sortimentelor de copolimeri cu proprietăţi speciale, a firelor şi fibrelor biconstituente la toate tipurile, precum şi o largă diversificare a procedeelor de vopsire în procesul chimic, sortimente cu proprietăţi tehnice speciale.

Producţia de fire şi fibre sintetice bazată pe polimerii tradiţionali: poliacrilonitril, poliamidă, poliester, polipropilenă va fi perfecţionată prin realizarea unor modificări ale polimerilor de bază, prin compoundare sau copolimerizare urmărindu-se creşterea higroscopicităţii, îmbunătăţirea vopsirii, reducerea încărcării electrostatice, îmbunătăţirea tuşeului, reducerea inflamabilităţii, mărirea gradului de alb etc.

Prin utilizarea unor tehnici speciale de filare se vor obţine fire cu efecte speciale, cum ar fi firele poliesterice cu secţiune triunghiulară care vor înlocui mătasea naturală, firele poliamidice profilate, fibrele complexe cu miez poliesteric şi înveliş poliamidic etc.

Industria chimică şi în mod deosebit industria medicamentelor este direct angajată în realizarea sarcinilor de mare răspundere în asigurarea cu medicamente şi produse igienico-sanitare, necesare ocrotirii sănătăţii populaţiei.

Dezvoltarea producţiei de medicamente în ţara noastră prezintă creşteri importante de substanţe active, ca: antibiotice, vitamine, chimioterapice ş.a. remarcîndu-se tendinţa întreprinderilor de medicamente pentru realizarea unei producţii integrate şi complexe care a creat posibilitatea afirmării pe piaţa, mondială a produselor farmaceutice româneşti şi totodată a reducerii importurilor de substanţe active.

Etapele parcurse pînă în prezent au permis formarea unei industrii de medicamente care la nivelul anului 1983 realizează un număr de peste 800 sortimente de uz uman şi asigură necesarul Ministerului Sănătăţii (exprimat valoric) în proporţie de 94%. Valoarea producţiei de medicamente a crescut de peste 4 ori faţă de cea a anului 1965.

Avînd la bază tradiţia industriei de prelucrare a ţiţeiului şi a industriei de săpun şi uleiuri sulfonate s-au dezvoltat tehnologii şi instalaţii originale româneşti, pentru întregul domeniu al detergenţilor şi auxiliarilor pe bază de agenţi de suprafaţă. În cursul anului 1983 şi următorii sînt prevăzuţi a fi realizate noi instalaţii pentru obţinerea detergenţilor la Întreprinderea DERO-Ploieşti şi Întreprinderea de detergenţi-Timişoara, care duc la creşterea capacităţilor de producţie, astfel că în anul 1985 livrările să fie cu peste 35 mii tone mai mari decît cele realizate în anul 1982. Noile capacităţi de producţie au

în vedere aplicarea tehnologiei de condiționare la rece, care va conduce la o reducere a consumurilor energetice cu 25% față de consumurile realizate în anul 1980.

★

Realizările dobîndite pînă acum ca și întreaga concepție a dezvoltării cercetării noastre chimice poartă amprenta remarcabilei activități științifice și organizatorice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a hotărîrii și consecvenței cu care a orientat munca de cercetare spre soluționarea problemelor prioritare ale industriei chimice.

Aportul Institutului Central de Chimie a crescut simțitor în cursul celor 18 ani de la Congresul al IX-lea al partidului. Această contribuție se reflectă în preocuparea constantă a specialiștilor din institut de a perfecționa tehnologiile existente sub raportul îmbunătățirii consumurilor specifice de materii prime, al diversificării producției în scopul înlocuirii importurilor cu produse românești, dar mai ales în asigurarea cu noi tehnologii competitive, a dezvoltărilor prevăzute în planul de investiții.

Progresele realizate în aceste direcții au permis practic, ca cea mai mare parte a dezvoltărilor în domeniul elastomerilor, coloranților, detergenților și o bună parte a dezvoltărilor din domeniul îngrășămintelor, maselor plastice, produselor organice de sinteză și substanțelor de înaltă puritate, să fie asigurate de colectivele din ICECHIM. Un alt rezultat remarcabil al cercetării ICECHIM constă în obținerea terpolimerilor etilenă—propilenă—dienă, care în prezent se realizează în instalațiile puse în funcțiune în cincinalul precedent la Combinatul petrochimic-Pitești. Dezvoltarea în țara noastră în ritm ridicat a întregii economii a determinat un consum crescînd de materiale dintre cele mai diferite, printre acestea un rol important fiind ocupat de elastomeri. Tehnologia terpolimerilor etilenă—propilenă—dienă permite obținerea de noi tipuri de cauciuc sintetic fabricate în România, prin acestea asigurîndu-se îmbunătățirea calității unor articole tehnice și eliminarea unui import masiv.

Dintre numeroasele lucrări de cercetare efectuate de ICECHIM care au condus la elaborarea unor tehnologii originale, ne vom referi în final la obținerea poliesterilor plastifianți și a poliesterilor pentru spume poliuretanice flexibile, care au stat la baza realizării de către IITPIC-București a instalației industriale de poliesteri pe platforma Combinatului petrochimic Solventul-Timișoara.

Se poate afirma că realizarea poliesterilor plastifianți și a poliesterilor spume poliuretanice flexibile reprezintă un succes al cercetării științifice, proiectării și industriei chimice românești și un pas important pentru dezvoltarea poliuretanilor în țara noastră, ca mod de valorificare superioară a materiilor prime, tehnicii și inteligenței naționale.

În ceea ce privește programele de asimilări a produselor chimice în întreprinderi, centrale și unități de cercetare și învățămînt acestea au fost completate cu noile solicitări ale beneficiarilor din economie, precum și cu programe de experimentări în vederea înlocuirii importurilor cu produse similare din producția curentă. De asemenea s-a completat planul de cercetare al Institutului Central de Chimie pe anii 1983—1985 cu teme care să vizeze asimilarea de produse noi pentru a se reduce importul.

Participînd creator la dezvoltarea și afirmarea științei românești contemporane, ca om de știință de prestigiu internațional, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie a avut o contribuție deosebită la fundamentarea și elaborarea programelor naționale de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică, precum și în domeniul energiei, programe care s-au constituit ca documente ale celui de-al XII-lea Congres al P.C.R. și direcționează aceste domenii cu implicații determinante pentru anii și deceniile viitoare. În această calitate și ca om de știință, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a imprimat un spirit dinamic, realist și eficient cercetării științifice românești, în cadrul căreia s-a ilustrat și se ilustrează și prin lucrări științifice de mare valoare într-un domeniu de actualitate și perspectivă, chimia macromoleculară, chimia noilor materiale — prin care omul a devenit pentru prima oară în existența sa nu numai un prelucrător al naturii, al materialelor ei, ci și un creator de absolută noutate.

★

Bilanțul care-l facem astăzi, de ziua eliberării țării, constituie un nou prilej de a ne raporta munca la sarcinile de mare complexitate ale acestui an și, totodată, ale întregului cincinal. Realizarea unei calități superioare a muncii în toate domeniile de activitate, sporirea continuă a productivității muncii — obiective fundamentale stabilite de Congresul al XII-lea al partidului impune ca și noi, cei ce lucrăm în industria chimică să luăm toate măsurile pentru folosirea cît mai deplină a capacităților existente, să acționăm cu mai multă exigență pentru valorificarea cît mai deplină a resurselor interne de materii prime, să dezvoltăm mai puternic producția de mic tonaj să grăbim asimilarea unor materiale necesare ramurilor de vîrf ale economiei, asigurînd funcționarea corespunzătoare a tuturor instalațiilor, respectarea riguroasă a proceselor tehnologice, urgentarea realizării parametrilor proiectați și punerea în funcțiune a noilor capacități, întărind ordinea și disciplina în toate sectoarele de activitate.

În aceste momente de înălțător patriotism cînd sărbătorim glorioasa zi de 23 August, exprimăm întreaga noastră gratitudine și cele mai calde mulțumiri pentru sprijinul permanent și multilateral pe care secretarul general al partidului îl acordă industriei chimice în vederea îmbunătățirii continue a activității pe care o desfășurăm. Toți oamenii muncii din industria chimică se angajează în fața tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului să acționeze și în continuare, cu toată hotărîrea și capacitatea de muncă, pentru realizarea exemplară a sarcinilor ce le revin pe acest an și pe întregul cincinal pentru traducerea în viață a hotărîrilor Congresului al XII-lea al partidului, pentru sporirea contribuției chimiei la dezvoltarea intensivă a economiei naționale, la creșterea bunăstării întregului popor.

recenzii

M. FLORESCU: **Ingineria — o ştiinţă multidimensională,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1982, 256 pag.

Editura tehnică a publicat recent o lucrare care precizează definiţia ingineriei tehnologice, considerată ca suma procedeelor de valorificare prin mijloace tehnice a resurselor naturale.

Ducînd mai departe studiile privind ingineria sistemelor integrate, lucrarea reprezintă un ghid pentru coordonarea activităţilor de cercetare ştiinţifică, cercetare tehnologică şi proiectare a sistemelor din întreaga industrie şi în special din industria chimică.

Considerînd ingineria ca o ştiinţă multidimensională şi pluridisciplinară, autorul pune accentul pe determinarea eficienţei procedeelor şi oportunităţii produselor chimice rezultate, în condiţiile actuale de criză a resurselor naturale.

Se evidenţiază importanţa cercetării de perfecţionare a sistemelor chimice existente şi exploatate cu ajutorul unui control cibernetic realizat prin calculatoarele de proces şi de gestiune.

Calculatoarele de proces şi de gestiune se combină pentru optimizarea proceselor tehnice, energetice şi economice, conform planurilor directivă de cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică, introducere a progresului tehnic în domeniul energeticii industriale chimice.

Plecînd de la sarcina independenţei în ceea ce priveşte asigurarea cu energie, care face necesare şi exploatarea zăcămintelor cu conţinut sărac şi recuperabil şi refolosirea materialelor uzate, se prezintă efortul financiar pentru cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi introducerea progresului tehnic în principalele ramuri ale economiei naţionale — precum şi eficienţa cercetării ingineriei tehnologice şi proiectării.

Reproiectarea uzinelor chimice existente care au suferit o uzură morală este analizată sistemic, sub toate aspectele: proces tehnologic, mecanizare, automatizare, cibernetizare şi subsistem energetic industrial.

Analizînd evoluţia indicatorilor instalaţiilor de amoniac (capacitatea de producţie a liniei, tonajul de utilaj, suprafeţele ocupate, productivitatea muncii, consumul specific de combustibil convenţional etc.) se arată că la toate produsele chimice energointensive (ca uree, metanol, etilenă, butadienă, clorură de vinil etc.) trebuie să se treacă de la tehnologiile convenţionale elaborate înainte de 1973 la tehnologii neconvenţionale din punct de vedere energetic.

Economia de energie, apare ca o funcţie obiectiv în ingineria chimică, ce intensifică operaţiile fizice şi procesele chimice, realizează separări dificile a componentelor, perfecţionează sisteme catalitice şi reactoare integrate în procedee tehnologice continue.

Reproiectarea pe considerente energetice a instalaţiilor existente reprezintă o muncă de sinteză şi de transpunere la scară industrială a rezultatelor activităţii de cercetare în domeniul catalizatorilor.

În lucrare se arată rolul important al ingineriei de proces în cadrul ingineriei de sistem integrat, care a asigurat o creştere exponenţială a producţiei chimice, în perioada 1950—1980.

Dezvoltarea intensivă, care urmează, se bazează pe noi concepţii în ingineria tehnologică a diferitelor ramuri (ca industria metalurgică, producţia de compresoare, reactori nucleari cu neutroni termici sau cu neutroni rapizi, industria energetică, electronică).

Analizînd dinamica structurii consumului de resurse energetice, autorul semnalează necesitatea parcurgerii unor noi etape în energetica generală şi energetica industrială chimică, atunci cînd se trece de la criza petrolului la criza energetică.

A doua revoluţie industrială, apărută odată cu automatizarea şi noua etapă a revoluţiei industriale caracterizată prin robotizare sînt analizate pe baza revoluţiei din microelectronică şi a microprocesoarelor de 32 biţi.

Domeniile de utilizare a microprocesoarelor şi minicalculatoarelor, sînt analizate funcţional (supraveghere, comandă centralizată, comandă directă a valorilor de referinţă ale regulatoarelor, automatizare complexă a sistemelor de producţie chimică).

Roboţii universali multifuncţionali, folosiţi ca maşini automate cu mai multe grade de libertate, integrate prin inteligenţă artificială, sînt analizaţi cibernetic.

Simularea tehnico-economică a sistemelor de producţie chimică complexe integrate în cadrul economiei naţionale este recomandată, mai ales pentru aprecierea calităţii tehnologiei prin analiză operaţională a structurii sistemelor de producţie chimică.

Prezentînd în cadrul sistemelor de producţie chimică, rolul deciziilor automate, operative, tactice şi strategice, autorul arată modul cum operatorii tehnologici trebuie să combine calitativ şi cantitativ fluxurile de materiale, energie şi informaţii.

Insistînd asura necesităţii realizării unui flux informaţional — decizional bazat pe calculatoare de proces, calculatoare dispecer şi calculatoare de gestiune, se recomandă o restructurare a informaticii industriale chimice, plecînd de la modelele matematice specifice ingineriei tehnologice neconvenţionale din punct de vedere energetic.

Modelele matematice trebuie să permită optimizarea structurilor prin cuplarea fluxurilor de materiale şi energie — în cadrul modelului matematic al subsistemului energetic industrial care se încadrează în normele de consum.

Se insistă pe necesitatea organizării unei bănci de date energetice pentru diferite produse chimice şi lanţuri de tehnologii convenţionale şi neconvenţionale, precum şi pe necesitatea de a se scrie funcţiile de producţie şi funcţiile energetice de producţie ca funcţii multifactoriale.

Cartea prezentată, este rezultatul unei gîndiri înaintate cu privire la activitatea inginerească care, în condiţiile revoluţiei ştiinţifico-tehnice actuale, este caracterizată de o strînsă îmbinare între inginerie şi o serie de alte discipline moderne, înalt eficiente, cum sînt: electronica, automatica, cibernetica, informatica, fizica, chimia, biologia etc. şi se adresează unui cerc larg de cititori.

I. GRIGORIU

CONSTANTIN ANDREI
POMPILIA IOANA
VIORICA DOBRESCU

Progrese în cunoașterea mecanismului termooxidării și stabilizării poliolefinelor

C.Z. 678.742.048

În lucrare se prezintă stadiul actual al cercetărilor privind mecanismul procesului de termooxidare și mecanismul inhibării acestui proces. Se evidențiază rolul oxigenului, temperaturii și a ionilor metalici în mecanismul oxidării și se arată posibilitățile inhibării reacțiilor termooxidative. Se descriu mecanismele de protecție prin care acționează antioxidanții întrerupători de lanț (antioxidanții fenolici și aminici), antioxidanții preventivi (compuși cu sulf și compuși cu fosfor) precum și mecanismul de acțiune al chelaților metalici.

The present stage of the research work regarding the mechanism of the thermooxidation process and of the mechanism of inhibiting this process is described. The role played by temperature, oxygen and the metallic ions in the oxidation mechanism is rendered evident and the possibilities of inhibiting the thermooxidative reactions are shown. The protection mechanism by which the chain breaking antioxidants (phenolic and aminic antioxidants), preventing antioxidants (sulphur and phosphorus compounds) act is presented along with the mechanism of the metallic chelates action.

В работа излагается современное состояние исследований механизма процесса термоокисления и механизма ингибирования этого процесса. Выявляются роль кислорода, температуры металлических ионов в механизме окисления и возможность ингибирования термоокислительных реакций. Онисываются механизма защиты антиоксидантами — прерывателями цепи (фенольными и аминными), предупредительными (серу и фосфорсодержащими), а также механизм действия металлических хелатов.

Poliolefinele, ca și celelalte materiale plastice, sub influența căldurii și oxigenului sînt supuse degradării oxidative, atît în procesele de prelucrare cît și în timpul utilizării și chiar stocării. Grupele de tip hidroperoxidic sau cetonic formate în procesul de oxidare conduc la creșterea susceptibilității poliolefinelor la fotodegradare în condițiile atmosferice. Această comportare a stimulat cercetările privind termooxidarea și fotooxidarea poliolefinelor în vederea cunoașterii mecanismului și a găsirii de noi sisteme de stabilizare cu eficiență sporită. Într-o lucrare anterioară [1] au fost prezentate progresele obținute în ultimul timp în cunoașterea mecanismului fotooxidării și fotostabilizării poliolefinelor. În această lucrare se va prezenta stadiul actual al cercetărilor privind mecanismul procesului de oxidare, mecanismul inhibării acestui proces cît și antioxidanții folosiți.

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI și chim. POMPILIA IOANA, ICECHIM Secția Brazi, Combinatul petrochimic — Ploiești.
Dr. ing. VIORICA DOBRESCU, ICECHIM — București.

1. Mecanismul termooxidării poliolefinelor

Mecanismul termooxidării poliolefinelor are la bază schema cinetică de oxidare propusă de B o l l a n d și G e e [2] pentru oxidarea termică a cauciucului și generalizată apoi pentru alți polimeri.

Oxidarea termică a poliolefinelor este un proces autocatalitic în care hidroperoxizii formați se descompun în radicali liberi ce declanșează reacții în lanț. Mecanismul general acceptat pentru autooxidarea termică a poliolefinelor este redat în următoarele reacții [3—10]:

— inițiere:

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + HO_2\cdot \quad (1)$$

$$RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot \quad (2)$$

$$2ROOH \longrightarrow RO\cdot + RO_2^{\cdot} + H_2O \quad (3)$$

— propagare:

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot} \quad (4)$$

$$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \quad (5)$$

— transfer:

$$RO\cdot + RH \longrightarrow ROH + R\cdot \quad (6)$$

$$HO\cdot + RH \longrightarrow H_2O + R\cdot \quad (7)$$

— terminare:

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow RR \quad (8)$$

$$R\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow ROOR \quad (9)$$

$$2ROO\cdot \longrightarrow \text{produse inactive} + O_2 \quad (10)$$

în care RH, reprezintă poliolefina.

În reacția (2), în absența oxigenului, energia necesară pentru producerea radicalului R· este dată de căldură. Reacțiile dintre radicalii alchil și oxigen (4), se desfășoară cu viteză mare, astfel încît concentrația radicalului R· în sistem este mică. La o temperatură mai ridicată este predominantă reacția (5). Reacțiile (4) și (5) au fost evidențiate și studiate în detaliu prin RES de H o r i și colab. [11].

Oxidarea polimerilor în absența antioxidanților poate prezenta două tipuri de reacții de terminare [8]:

— reacția de terminare prin recombinarea macroradicalilor peroxi (10), similară cu cea propusă pentru oxidarea în fază lichidă a compușilor organici, reacție care are loc în prezența oxigenului în concentrație mare.

— reacția de terminare prin recombinarea radicalilor polimerici (8) care are loc cînd concentrația oxigenului este foarte scăzută și cînd degradarea are loc la temperatură ridicată.

Viteza de oxidare la presiune atmosferică a oxigenului este dată de ecuația:

$$W = K_5[RH][RO_2^{\cdot}]$$

Dacă viteza reacției de inițiere este egală cu viteza reacției de terminare ($W_i = W_{term.}$) și $W_{term.} = K_{10}[RO_2^{\cdot}]^2$, atunci viteza totală a reacției de oxidare poate fi scrisă:

$$W = \left(K_5/K_{10}^{1/2}\right)[RH]\,W_i^{1/2} = C_1 W_i^{1/2}$$

unde $C_1 = (K_5/K_{10}^{1/2})[RH]$

La o concentrație scăzută a oxigenului, viteza de absorbție este dată de ecuația:

$$W = -d[O_2]/dt = K_4[R\cdot][O_2]$$

și reacția de terminare are loc între radicalii polimerici (R·). Cînd $W_i = W_{term.} = K_8[R\cdot]^2$, viteza totală a reacției de oxidare devine:

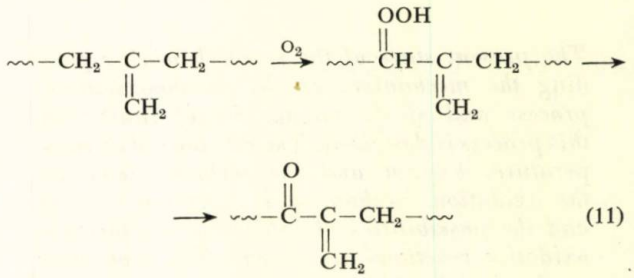
$$W = \left(K_4/K_8^{1/2}\right)[O_2]\,W_i^{1/2}$$

Viteza reacției de oxidare este o funcție a concentrației de oxigen. B a u m a n și M a r o n [12] au arătat că este posibil să se exprime viteza de reacție ca o funcție de grosimea filmului, coeficientul de difuziune și solubilitatea oxigenului în polimer.

Mai mulți autori [13—15] au dovedit că viteza de absorbție a oxigenului în timpul oxidării termice este invers proporțională cu gradul de cristalinitate, oxigenul atacînd numai partea amorfă a polimerului semicristalin. Deoarece cristalinitatea este legată de regularitatea sterică se poate considera că polimerii stereoregulați vor fi mult mai rezistenți la oxidare decît polimerii atactici [16]. Efectul cristalinității este eliminat cînd oxidarea are loc în soluție sau în topitură de polimer. D u l o g și colab. [17], au arătat că structura stereoregulată a polimerilor vinilici influențează intensitatea atacului oxigenului asupra atomului de hidrogen legat de carbonul terțiar.

Efectul ramificării lanțului este un alt factor important în procesul de oxidare. Polietilena ramificată este mult mai ușor oxidată decît polimerul linear [18—20]. În general, cu creșterea numărului și dimensiunilor ramificărilor, cantitatea de oxigen absorbit pe unitatea de greutate a polimerului și viteza de oxidare cresc.

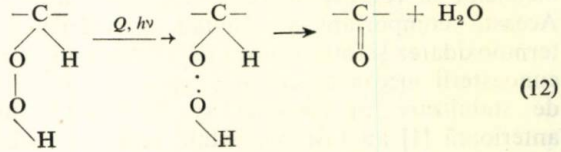
Diferența principală între mecanismul procesului de termooxidare și fotooxidare [1], constă în mecanismul diferit al reacțiilor de inițiere. S c o t t [21] susține că hidroperoxizii sînt cheia inițierii atît în termooxidarea cît și în fotooxidarea poliolefinelor. Unele studii asupra oxidării termice a polietilenei nestabilizate au arătat că oxidarea ar avea loc în pozițiile alilice din polimer [22]:



(11)

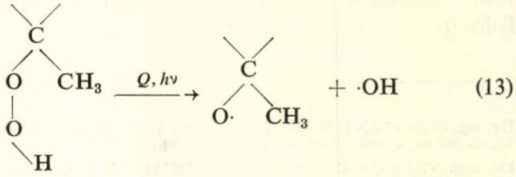
Concentrația hidroperoxizilor crește rapid în stadiul inițial și este asociată cu dispariția grupelor viniliden, a căror concentrație descrește după o perioadă de inducție.

Într-o lucrare recentă [23] s-a arătat că grupele hidroperoxidice legate de atomi de carbon secundari (ca în polietilenă) nu inițiază noi reacții în procesul termo- sau fotooxidativ, în timp ce hidroperoxizii terțiari formați în polipropilenă inițiază noi reacții în oxidarea termică. Se presupune că ineficiența hidroperoxizilor în polietilenă este datorată reacției rapide între perechea de radicali formați, impusă de hidrogenul terțiar labil:



(12)

Descompunerea hidroperoxizilor terțiari în polipropilenă conduce la doi radicali care nu se pot distruge reciproc,

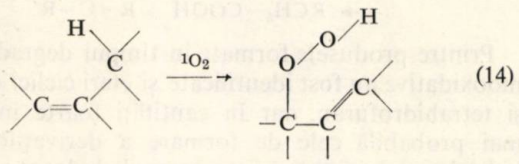


(13)

așa cum se întîmplă în polietilenă, din lipsa hidrogenului labil.

V e r d u și colab. [24—25], studiind diferite aspecte ale oxidării și fotooxidării polietilenei de joasă densitate, au arătat că structurile conjugate de tipul dienelor și trienelor din lanțul poliolefinic sînt responsabile de oxidarea ce are loc chiar în condiții blînde [20—80°C) în timpul stocajului. Ei au arătat că, în prima treaptă, între poliene și oxigen se formează rapid un complex cu transfer de sarcină sau de tipul celui prezentat de H e a c o c k și colab. [26], iar în treapta a doua acest complex trece lent în produse ce conțin grupe carbonil.

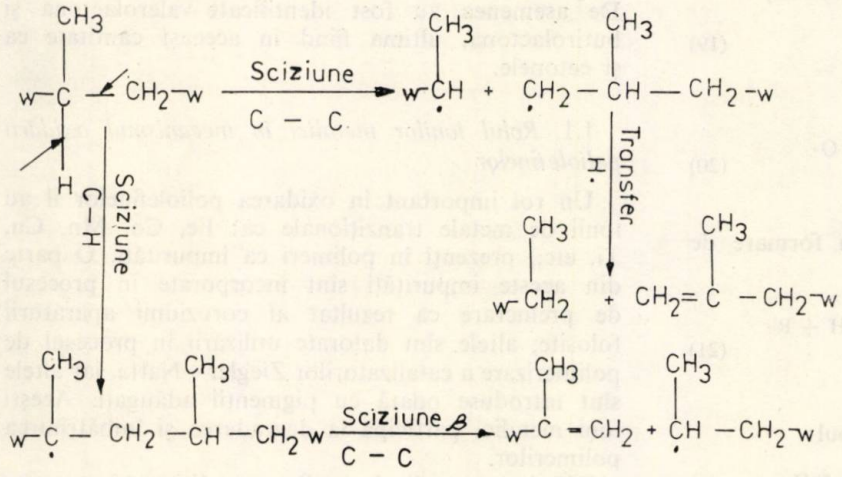
Formarea hidroperoxizilor în poliolefine poate să fie determinată și de acțiunea oxigenului singlet care reacționează foarte rapid cu dublele legături [27—30]. Oxidarea polimerului decurge în acord cu procesul „ene" cu formarea de hidroperoxizi și schimbarea legăturii duble:



(14)

Unii autori au arătat că oxigenul singlet poate ataca chiar și polimerii saturați [29, 31].

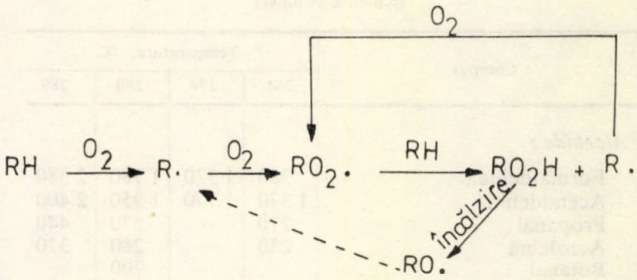
În procesul de prelucrare a poliolefinelor în topitură au loc atît degradări termice, cît și termooxidative. În cazul polipropilenei, la temperatură ridicată (270°C) și în absența completă a oxigenului, degradarea termică poate avea loc fie prin ruperea directă a legăturii C—C urmată de transferul de hidrogen, fie prin sciziune β după ruperea legăturii C—H [32]:



Schema 1. Degradarea termică a polipropilenei la temperatură ridicată (270°C) în absența completă a oxigenului.

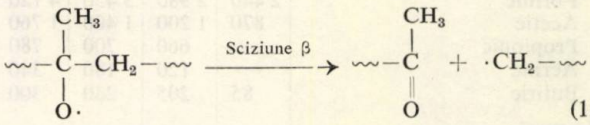
În seria polietilenă, polipropilenă, poli(4-metilpentenă-1) tendința către sciziune crește odată cu efectul inductiv pozitiv al ramificării; prin urmare la aceeași temperatură poli(4-metilpentenă-1) va fi mai susceptibilă la sciziune decît polietilena.

Radicalii alchil formați reacționează cu oxigenul chiar la presiuni foarte scăzute dînd radicali peroxi. Aceștia trec în hidroperoxizi care se vor descompune în radicali alcoxi după schema 2:



Schema 2. Degradarea termooxidativă a polipropilenei în extruder.

Reducerea masei moleculare în procesul de degradare termooxidativă este cauzată în principal de fragmentarea radicalilor terțiari alcoxi prin sciziune β, la cetone [33]:



(15)

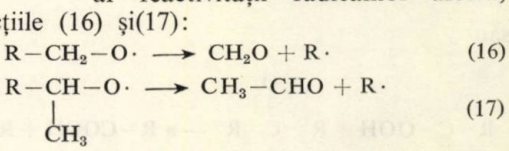
regenerînd un radical alchil primar care ia parte din nou în proces.

În cazul oxidării poliolefinelor la temperaturi mai mari (peste 200°C), datorită descompunerii monomoleculare rapide a hidroperoxizilor, în afara reacțiilor de bază menționate în schema mecanismului (ec. 1—10), au loc și alte reacții care au ca urmare formarea unui număr mare de compuși ca hidrocarburi, alcooli, aldehide, cetone, acizi, esteri și esteri ciclici [9, 34—35].

Se admite că procesul termooxidativ la temperaturi înalte are loc în condiții diferite, desfășurîndu-se parțial pe suprafața polimerului topit, cu accesul limitat al oxigenului și parțial în faza gazoasă, bogată în oxigen, prin oxidarea fragmentelor volatile desprinse din polimer.

Compușii oxigenați, identificați și determinați cantitativ în procesul de termooxidare a polietilenei de joasă densitate, sînt prezentați în tabelul 1 [9].

Dintre cele 16 produse oxigenate identificate, acidul formic este în cantitatea cea mai mare, urmat de formaldehidă, acetaldehidă și acid acetic. Atît formaldehida cît și acetaldehida apar ca rezultat al reactivității radicalilor alcoxi, după reacțiile (16) și(17):



Se presupune că aldehidele se formează mai degrabă prin oxidarea în fază gazoasă a hidrocarburilor

Tabelul 1

PRODUSELE OXIGENATE DE DEGRADARE A POLIETILENEI
(p.p.m./g polimer)

Compus	Temperatura, °C			
	264	274	280	289
Aldehide :				
Formaldehidă	900	1 320	1 780	2 380
Acetaldehidă	1 370	1 770	1 950	2 400
Propanal	270	—	370	440
Acroleină	230	—	280	370
Butanal	—	—	700	—
Pentanal	—	—	540	—
Cetone :				
Acetonă	—	—	250	—
Metiletilcetonă	—	—	320	—
Metilvinilcetonă	—	—	30	—
2-Pentanonă	—	—	290	—
Acizi :				
Formic	2 440	2 980	3 450	4 120
Acetic	870	1 200	1 400	1 760
Propionic	—	660	700	780
Acrilic	—	120	180	340
Butiric	85	205	230	300
Lactone :				
Butirolactonă	—	—	290	—

volatile decît în polimerul topit. În acelaşi timp aldehidele pot pierde cu uşurinţă atomul de hidrogen labil prin reacţii de transfer de lanţ, formînd radicali acil:

$$R-CHO \xrightarrow[-R'H]{+R'} R-\dot{C}=O \qquad (18)$$

Aceşti radicali pot pierde oxidul de carbon,

$$R-\dot{C}=O \longrightarrow R\cdot + CO \qquad (19)$$

sau pot forma radicali acilperoxi,

$$R-\dot{C}=O + O_2 \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}=O-O\cdot \qquad (20)$$

care reacţionează cu hidrocarburile cu formare de peracizi,

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}=O-O\cdot + RH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH + R\cdot \qquad (21)$$

Peracizii pot participa în reacţii de tipul:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O\cdot + \cdot OH \qquad (22)$$
$$\longrightarrow R\cdot + CO_2$$

sau

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH + R'-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'' \longrightarrow R-COOH + R'COOR'' \qquad (23)$$

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OOH + R'-CH=CH-R'' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R-COOH + R'-\underset{\underset{O}{\diagdown\ \diagup}}{CH-CH}-R'' \qquad (24)$$

Reacţia de descompunere a peracizilor formaţi are loc mult mai probabil în polimerul topit, în timp ce reacţia de oxidare a cetonelor, aldehidelor la acizi are loc mult mai probabil în fază gazoasă [9].

Formarea acizilor şi cetonelor poate avea loc şi prin reacţii asemănătoare cu cele descrise de Sharp şi colab. [36]:

$$R-CH-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}-CH-R \xrightarrow{O_2} R-CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{OOH}{|}}{C}}-R \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RCH_2-COOH + R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' \qquad (25)$$

Printre produsele formate în timpul degradării termooxidative au fost identificate şi eteri ciclici ca furan şi tetrahidrofuran, dar în cantităţi foarte mici. Cea mai probabilă cale de formare a derivaţilor tetrahidrofuranului implică extragerea de hidrogen, urmată de reacţia de ciclizare:

$$R-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{OO\cdot}{|}}{C}}-CH_2-CH_2-R'' \longrightarrow R-\underset{\underset{R'}{|}}{\overset{\overset{OOH}{|}}{C}}-CH_2-\dot{C}H-R'' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \begin{array}{l} R \quad CH_2-CH_2 \\ \quad \diagdown C \diagup \qquad \diagdown \\ \quad R' \quad \diagdown \quad \diagup CH-R'' + \cdot OH \\ \qquad\quad O \end{array} \qquad (26)$$

De asemenea au fost identificate valerolactona şi butirolactona, ultima fiind în aceeaşi cantitate ca şi cetonele.

1.1. *Rolul ionilor metalici în mecanismul oxidării poliolefinelor*

Un rol important în oxidarea poliolefinelor îl au ionii de metale tranziţionale ca: Fe, Co, Mn, Cu, Ti, etc., prezenţi în polimeri ca impurităţi. O parte din aceste impurităţi sînt încorporate în procesul de prelucrare ca rezultat al coroziunii aparaturii folosite, altele sînt datorate utilizării în procesul de polimerizare a catalizatorilor Ziegler—Natta, iar altele sînt introduse odată cu pigmenţii adăugaţi. Aceşti ioni metalici participă la degradarea şi îmbătrînirea polimerilor.

Diferitele reacţii ale ionilor metalici au fost rezumate de Rabek [37]:

— reacţia ionului de metal cu polimerul în prima treaptă a autooxidării [38—40],

$$M^{(n+1)+} + RH \longrightarrow M^{n+} + R\cdot + H^+ \qquad (27)$$

— interacţiunea ionului de metal tranziţional cu grupări hidroxil sau aldehide [41],

$$M^{(n+1)+} + R-CH_2-OH \longrightarrow M^{n+} + R-\dot{C}H-OH + H^+ \qquad (28)$$

$$M^{(n+1)+} + R-CHO \longrightarrow M^{n+} + R-\dot{C}=O + H^+ \quad (29)$$

— descompunerea hidroperoxizilor cu ioni metalici [39, 42—43],

$$M^{n+} + ROOH \longrightarrow M^{(n+1)+} + RO\cdot + HO^- \quad (30)$$

$$M^{(n+1)+} + ROOH \longrightarrow M^{n+} + RO_2\cdot + H^+ \quad (31)$$

— interacțiunea directă a metalelor tranziționale cu oxigenul [44],

$$M^{n+} + O_2 \longrightarrow M^{(n+1)+} + O_2^-\cdot \quad (32)$$

$$O_2^-\cdot + H^+ \longrightarrow HO_2\cdot \quad (33)$$

$$O_2^- + RH \longrightarrow RO\cdot + HO^- \quad (34)$$

— ionii metalici pot reacționa asemănător unui antioxidant cu radicali peroxi și alchil [45],

$$M^{n+} + ROO\cdot \longrightarrow ROO^- + M^{(n+1)+} \quad (35)$$

$$M^{(n+1)+} + R\cdot \longrightarrow R^+ + M^{n+} \quad (36)$$

Cea mai importantă reacție a ionilor metalici în polimer este decompunerea hidroperoxizilor în radicali liberi (ec. 30, 31) ce participă în reacțiile de propagare. Energia de activare a descompunerii hidroperoxizilor, catalizată de ioni metalici, este mult mai scăzută decît în cazul descompunerii termice a hidroperoxizilor.

Unul dintre cele mai interesante aspecte ale autooxidării catalizate de metale este evidențierea fenomenului de inhibare la o anumită concentrație a acestora. Mai mulți cercetători au arătat că dacă concentrația unor ioni de metale (Co^{2+}, Cu^+, Mn^{2+}) depășește o anumită valoare, cataliza autooxidării încetează brusc [46, 47]. Inhibarea are loc printr-o reacție a radicalilor propagatori cu ionii metalici (ec. 35 și 36). În practică, concentrația radicalilor alchil este foarte scăzută în comparație cu concentrația radicalilor alchilperoxi și atunci viteza reacției (36) este foarte scăzută. Recent, B l a c k [48] a arătat că complexul metal-hidroperoxid format poate explica fenomenul de cataliză-inhibare. Ca model a folosit oxidarea tetralinei în prezență de Co^{2+}.

Cele două reacții de descompunere a hidroperoxizilor (ec. 30, 31) se desfășoară prin intermediul complecșilor,

$$M^{n+} + RO_2H \rightleftharpoons [M-RO_2H]^{n+} \longrightarrow M^{(n+1)+} + RO\cdot + HO^- \quad (37)$$

$$M^{(n+1)+} + RO_2H \rightleftharpoons [M-RO_2H]^{(n+1)+} \longrightarrow M^{n+} + RO_2\cdot + H^+ \quad (38)$$

S-a constatat că atunci cînd concentrația de Co^{2+} este mai mică decît concentrația hidroperoxidului, ionii metalici sînt prezenți în soluție aproape în întregime complexați din care cauză este suprimată întreruperea lanțului prin reacția (35). Dacă concentrația ionului de Co^{2+} este mai mare decît a hidroperoxidului, în soluție sînt prezenți ioni metalici necomplexați și în acest caz are loc inhibarea prin reacția (35).

De rolul ionilor metalici în oxidarea poliolefinelor trebuie să se țină seama în alegerea sistemelor de stabilizare.

2. Mecanismul inhibării reacțiilor termooxidative

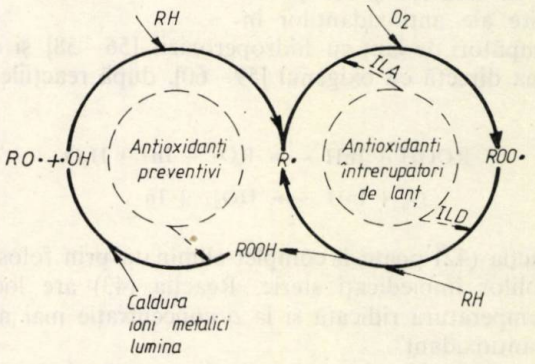
Mecanismul inhibării reacțiilor termooxidative implică întîrzierea sau eliminarea acestor procese ce au loc în polimeri prin adaosul de compuși de protecție, cunoscuți sub denumirea de „antioxidanți" sau „stabilizatori".

Acțiunea antioxidanților în mecanismul de inhibare a oxidării, urmează două căi principale:

— întreruperea propagării lanțului cinetic de oxidare cu noi reacții în prezența antioxidanților, ce are ca urmare dezactivarea radicalilor alchil și alchilperoxi (antioxidanți întrerupători de lanț);

— descompunerea hidroperoxizilor în produși neradicalici (mecanimsul peroxidolitic) sau inhibarea descompunerii hidroperoxizilor, care întîrzie sau împiedică formarea radicalilor liberi activi (antioxidanți preventivi).

Această clasificare a antioxidanților are la bază mecanismul procesului de autooxidare a poliolefinelor. O schemă sugestivă de acțiune a antioxidanților a fost prezentată de S c o t t [49]:



Schema 3. Modul de acțiune a antioxidanților preventivi și întrerupători de lanț în stabilizarea termooxidativă a poliolefinelor:
ILA — întreruperea lanțului prin mecanism acceptor
ILD — întreruperea lanțului prin mecanism donor

Unele studii au arătat că în condiții în care accesul oxigenului este limitat, în polimer sînt prezente concentrații mari de macroradicali alchilici [50—52]. În aceste condiții treapta de întrerupere poate implica un macroradical alchil și mecanismul de întrerupere a lanțului prin acceptare de electroni devine relativ mai important decît mecanismul de întrerupere a lanțului prin donare de electroni (degradare oxidativă).

2.1. *Antioxidanți întrerupători de lanț*

Antioxidanții care întrerup lanțul pot fi specii radicalice stabile, molecule conjugate sau, în cele mai multe cazuri, compuși de tipul inhibitorilor (InH) capabili să dezactiveze propagarea radicalului $RO_2\cdot$, dînd naștere la alți radicali mult mai stabili (In·) care nu iau parte în transferul de lanț [4, 5, 7].

Acești antioxidanți acționează în principal după următoarea reacție,

$$RO_2\cdot + InH \longrightarrow ROOH + In\cdot \qquad (39)$$

care interferă cu reacția (5) din mecanismul general de oxidare. Eficiența antioxidanților este dată de raportul constantelor de viteză a celor două reacții (K_5/K_{39}). Reacția (39) are loc mult mai rapid decît reacția (5) și este cheia procesului în mecanismul de acțiune a antioxidantului (InH). Alături de reacția de întrerupere (39), antioxidantul poate să participe și în reacția (40),

$$R\cdot + InH \longrightarrow RH + In\cdot \qquad (40)$$

care poate să devină preponderentă așa cum s-a arătat mai sus, în condițiile unui deficit de oxigen [53, 54].

De asemenea antioxidanții întrerupători de lanț pot reacționa și cu radicalii alcoxi [55],

$$RO\cdot + InH \longrightarrow ROH + In\cdot \qquad (41)$$

Pot să aibă loc și reacții nedorite ale antioxidanților întrerupători de lanț cu hidroperoxizii [56—58] și oxidarea directă cu oxigenul [59—60], după reacțiile:

$$ROOH + InH \longrightarrow RO\cdot + In\cdot + H_2O \qquad (42)$$

$$O_2 + InH \longrightarrow HO_2\cdot + In\cdot \qquad (43)$$

Reacția (42) poate fi complet eliminată prin folosirea fenolilor împiedicați steric. Reacția (43) are loc la o temperatură ridicată și la o concentrație mai mare de antioxidant.

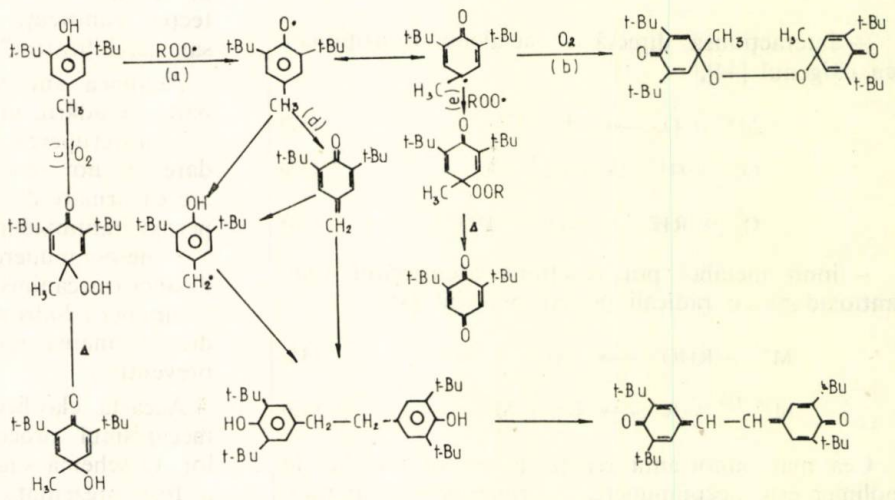
Ca antioxidanți cu rol de întrerupători de lanț, din punct de vedere practic, s-au distins două grupe de compuși organici, compuși fenolici împiedicați steric și amine secundare aromatice.

2.1.1. *Antioxidanți fenolici*

Pînă în prezent nu există o teorie unică care să explice în întregime activitatea tuturor antioxidanților fenolici în toate substraturile. Există un acord general că un fenol, pentru a fi un antioxidant eficient, trebuie să întrerupă propagarea lanțului unui radical liber peroxi prin donarea unui atom de hidrogen dînd un hidroperoxid și formînd un radical fenoxi relativ stabil. Acest radical fenoxi, stabilizat prin rezonanță și împiedicarea sterică, va capta preferențial un radical peroxi secundar dînd o alchil peroxiciclohexadienonă care trebuie să fie stabilă în condițiile de testare și să nu se descompună în noi radicali alcoxi.

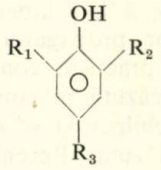
Chimia radicalilor fenoxi a fost prezentată de mai mulți cercetători și reacțiile implicate în procesul de oxidare pentru 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenol (BHT), sînt redate în schema 4 [4, 5, 7, 61—62];

Principalele reacții prezentate în schemă sînt reacțiile antioxidantului cu radicalii peroxi (*a*) cu oxigenul (*b*) și oxigenul singlet (*c*), reacții de disproporționare a radicalului fenoxi și dimerizare a produselor intermediare (*d*). Disproporționarea radicalului fenoxi duce la o moleculă de antioxidant (InH) și o chinonmetidă [63] cu reactivitate înaltă ce dimerizează [64],



Schema 4. Transformarea antioxidanților fenolici (BHT) în timpul termooxidării polimerilor stabilizați

produsele obținute fiind identificate și izolate atît pentru 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenol cît și pentru octadecil 3,5-di-*terț*-butilfenil propionat (Irganox 1076) [65]. La o concentrație suficient de mare de $RO_2^{\cdot}$, are loc reacția (*e*). Alchilperoxiciclohexadienonele identificate în polimer sînt produse ale acestei reacții [64, 65—68]. Cercetările asupra antioxidanților fenolici cu diferiți substituenți R_1, R_2, R_3



au arătat că [8]:

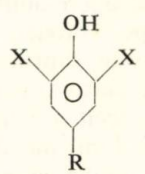
— substituenții donori de electroni (metil, *terț*-butil, metoxi) măresc activitatea antioxidantului;

— substituenții acceptori de electroni (nitro, carboxi, halogen) micșorează activitatea antioxidantului;

— substituenții alchil α-ramificați în poziția orto determină o creștere a activității antioxidantului, iar în poziția para o scădere a acesteia. Fenolii substi-

Tabelul 2

EFECTUL RAMIFICĂRII SUBSTITUENȚILOR PARA DIN FENOLII ÎMPIEDICAȚI STERIC ASUPRA ACTIVITĂȚII ANTIOXIDANTE [71]

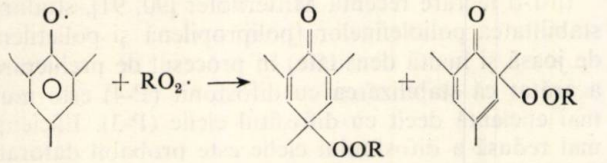


R	Activitatea relativă*
n-butil	100
sec-butil	61
terț-butil	26

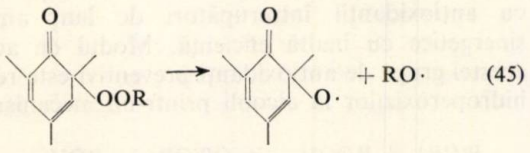
* Evaluată pentru 0,1 % gr. în uleiul mineral la 110°C

tuiți în ambele poziții orto cu grupe alchil terțiare și în poziția para cu o grupă *n*-alchil (fenoli împiedicați steric) sînt antioxidanți mult mai eficienți decît fenolii alchilați dar parțial împiedicați. O scădere semnificativă în activitatea antioxidantului are loc atunci cînd volumul substituenților orto este mai mic [69]. Această descreștere este rezultatul scăderii stabilizării sterice a radicalului fenoxi care este supus altor reacții nedorite. Radicalii fenoxi, rezultați din fenoli neîmpiedicați steric inițiază noi reacții în lanț prin extragerea unui atom de hidrogen fie din polimer, fie dintr-un hidroperoxid [70]. Pe de altă parte, creșterea ramificării grupei alchil din poziția para, determină o progresivă și severă scădere a activității antioxidantului care nu este legată de stabilitatea radicalului fenoxi (tabelul 2).

Recent s-a sugerat că descreșterea eficienței antioxidanților fenolici cu creșterea ramificării substituentului în poziția para este legată de formarea *o*-alchilperoxiciclohexildienonei care se descompune mai ușor decît izomerul para, formînd noi radicali de inițiere [72].



(44)



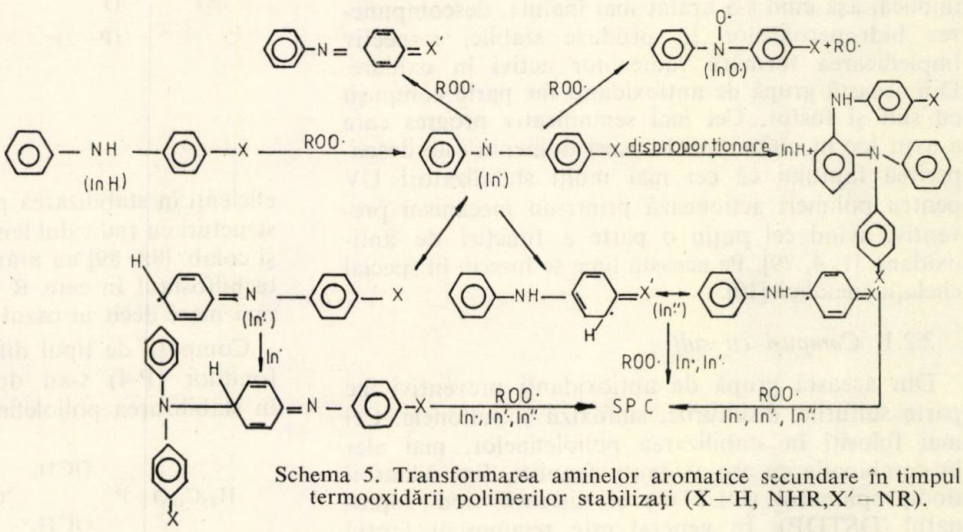
(45)

Raportul dintre orto- și para-alchilperoxiciclohexadienonele formate variază cu volumul și poziția substituenților. Formarea *o*-peroxidului este favorizată de creșterea volumului substituenților în poziția para și de descreșterea volumului substituenților din poziția orto. S-a constatat că *o*-peroxidul format este de 30—40 ori mai puțin stabil decît *p*-peroxidul [73].

Dintre fenolii împiedicați steric cel mai utilizat în stabilizarea poliolefinelor este 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolul. Folosirea lui este însă limitată de volatilitatea extrem de mare în condițiile prelucrării poliolefinelor. Din această cauză, într-o măsură din ce în ce mai mare, este înlocuit cu bisfenoli (*o*-metilenbisfenoli, *p*-metilenbisfenoli, *p*-alchilidenbisfenoli, *m*-metilenbisfenoli, tiobisfenoli) sau cu alți fenoli substituiți cu masă moleculară mult mai mare dar compatibili cu poliolefinele.

2.1.2. *Antioxidanți aminici*

Aminele aromatice secundare fac parte din grupa antioxidanților întrerupători de lanț. Cu radicalii peroxi reacționează conform ecuației (39), din care rezultă radicali aminici care sînt supuși mai multor transformări în timpul oxidării, conform schemei 5 [7]. Radicalii aminici disproporționează dînd aminele inițiale împreună cu compuși care nu în toate cazurile au fost identificați. Formele mezomere ale radicalilor aminici dau cuplări N—N sau C—N ducînd la compuși cu structuri complicate care în final pot fi sisteme policonjugate ce conțin unități de chinon — imine (SPC) [74—75]. Aceste procese pot fi limitate de factori sterici [76]. Radicalii aminici (In·) pot să reacționeze cu $RO_2^{\cdot}$ cu formare de radicali alcoxil și nitrozil (InO.).

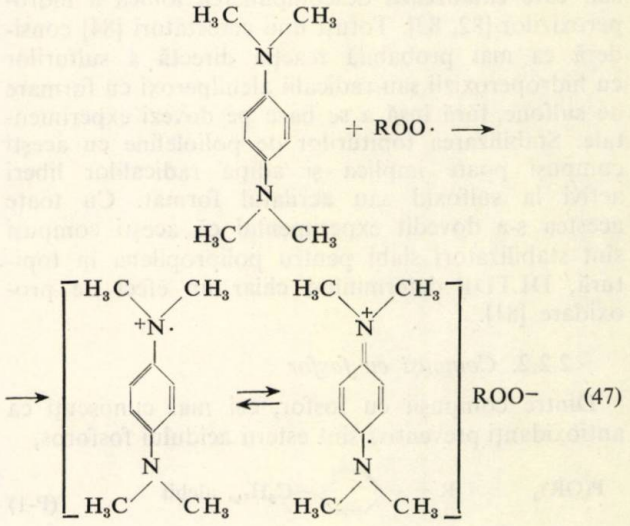


Schema 5. Transformarea aminelor aromatice secundare în timpul termooxidării polimerilor stabilizați (X—H, NHR, X'—NR).

$$In\cdot + RO_2\cdot \longrightarrow InO\cdot + RO\cdot \qquad (46)$$

Viteza acestei reacții este funcție de structura aminei inițiale. În același timp procesul este mult mai eficient cînd are loc cu $RO_2^{\cdot}$ terțiar [77].

Un mecanism mai vechi, propus pentru reacția antioxidanților diaminici ca N, N, N', N'-tetrametil-*p*-fenilendiamină cu radicalii $RO_2^{\cdot}$ este interceptarea acestora cu formarea unui ion-radical Würster [78],



(47)

Ca și în cazul antioxidanților fenolici, antioxidanții aminici împiedicați steric sînt mai eficienți.

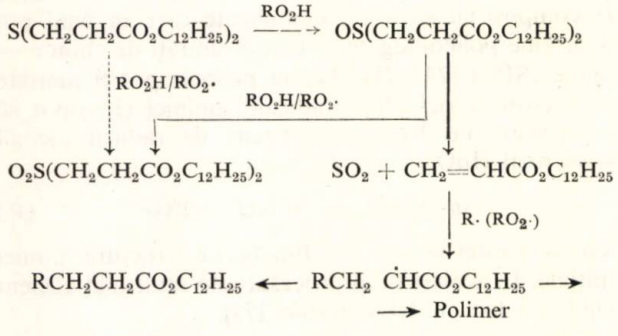
Antioxidanții aminici se utilizează pe scară largă pentru protecția cauciucurilor. În stabilizarea poliolefinelor ei au o utilizare redusă atît datorită toxicității cît și datorită colorării produselor.

2.2. *Antioxidanți preventivi*

Mecanismul de acțiune a acestor antioxidanți implică, așa cum s-a arătat mai înainte, descompunerea hidroperoxizilor. În produse stabile, respectiv împiedicarea formării radicalilor activi în oxidare. Din această grupă de antioxidanți fac parte compușii cu sulf și fosfor. Cel mai semnificativ progres care a avut loc în ultimii ani în acest domeniu este descoperirea faptului că cei mai mulți stabilizatori UV pentru polimeri acționează printr-un mecanism preventiv, avînd cel puțin o parte a funcției de antioxidanți [1, 4, 79]. Pe această linie se înscriu în special chelații metalici [10].

2.2.1. *Compuși cu sulf*

Din această grupă de antioxidanți preventivi fac parte sulfurile, disulfurile, sulfoxizii și sulfonele. Cei mai folosiți în stabilizarea poliolefinelor, mai ales în combinație cu antioxidanții fenolici, sînt dilauroil tiodipropionatul (DLTDP) și distearil tiodipropionatul (DSTDP). În general este recunoscut faptul că acțiunea de stabilizare a tiodipropionaților urmează schema 6 [32, 80—81]:

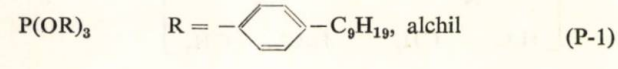


Schema 6. Mecanismul de acțiune a tiodipropionaților în stabilizarea poliolefinelor.

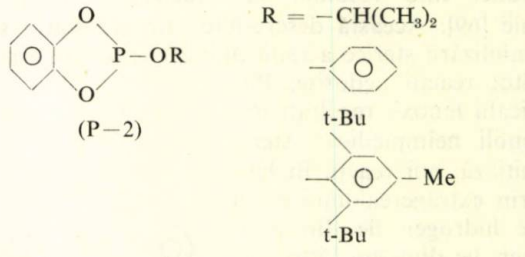
Prin descompunerea sulfoxidului rezultă dioxid de sulf care catalizează descompunerea ionică a hidroperoxizilor [82, 83]. Totuși unii cercetători [84] consideră ca mai probabilă reacția directă a sulfurilor cu hidroperoxizii sau radicalii alchilperoxi cu formare de sulfone, fără însă a se baza pe dovezi experimentale. Stabilizarea topiturilor de poliolefine cu acești compuși poate implica și adiția radicalilor liberi activi la sulfoxid sau acrilatul format. Cu toate acestea s-a dovedit experimental că acești compuși sînt stabilizatori slabi pentru polipropilena în topitură, DLTDP determinînd chiar un efect de prooxidare [81].

2.2.2. *Compuși cu fosfor*

Dintre compușii cu fosfor, cei mai cunoscuți ca antioxidanți preventivi sînt esterii acidului fosforos,

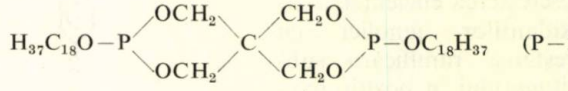


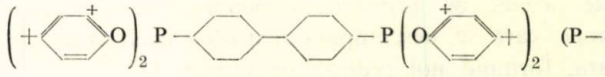
Trinonilfenilfosfitul este de foarte mult timp folosit ca stabilizator pentru cauciucurile stiren-butadienice [85]. Alchil și alchilaril fosfiții au fost recomandați ca stabilizatori pentru poliolefine [86]. Ester fosfiții pirocatechinei [87], s-au dovedit



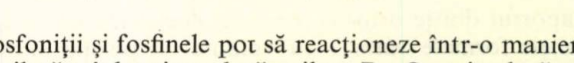
eficienți în stabilizarea poliolefinelor și mai ales acele structuri cu radicalul fenil împiedicat steric. R y s a v y și colab. [88, 89] au arătat că în polipropilenă pirocatechilfosfitul în care R este aril are o eficiență mult mai mare decît în cazul în care R este alchil.

Compușii de tipul difosfiților ciclici (P-3), și difosfoniților (P-4) s-au dovedit de asemenea eficienți în stabilizarea poliolefinelor.





Într-o lucrare recentă Mitterhofer [90, 91], studiind stabilitatea poliolefinelor (polipropilenă și polietilenă de joasă și înaltă densitate) în procesul de prelucrare, a arătat că stabilizarea cu difosfonit (P-4) este mult mai eficientă decît cu difosfitul ciclic (P-3). Eficiența mai redusă a difosfitului ciclic este probabil datorată tendinței de hidroliză mai mare a acestuia. De asemenea s-a evidențiat și faptul că difosfoniții formează cu antioxidanții întrerupători de lanț amestecuri sinergetice cu înaltă eficiență. Modul de acțiune a acestei grupe de antioxidanți preventivi este reducerea hidroperoxizilor la alcooli printr-un mecanism ionic.

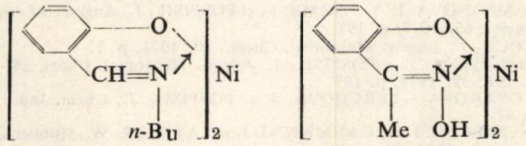


Fosfoniții și fosfinele pot să reacționeze într-o manieră similară; înlocuirea legăturilor P—O prin legături P—C va afecta probabil balanța energetică a acestei reacții. Și reacția acestor compuși cu cîteva specii radicalice a fost dovedită și folosită pentru a explica faptul că fosfiții prezintă o mai mare activitate antioxidantă decît tioesterii. Eficiența mai mare a catechilfosfitului în stabilizarea polimerilor, comparativ cu alchil sau arilfosfiții s-a atribuit descompunerii hidroperoxizilor prin reacții catalitice cu formare de acid L e w i s [85]. În explicarea activității înalte a tri-fenilfosfinelor au fost sugerate și mecanisme adiționale, ca de exemplu reacția cu radicalii alchil sau cu oxigenul [32]. Importanța practică mult mai mare a acestor antioxidanți spre deosebire de antioxidanții cu sulf, constă în faptul că sînt activi chiar și la temperatura camerei.

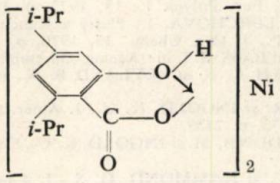
2.2.3. *Chelaţii metalici*

Spre deosebire de ionii metalici al căror rol în procesul de oxidare a fost prezentat, influenţa chelaţilor metalici asupra acestui proces este mult mai complexă, ei fiind atît catalizatori selectivi cît şi inhibitori ai autooxidării. În ultimul timp chelaţii metalici au fost folosiţi în obţinerea de poliolefine cu îmbătrînire controlată. În mecanismul general acceptat pentru oxidarea termică a poliolefinelor, chelaţii metalici intervin atît în descompunerea hidroperoxizilor în compuşi neradicalici cît şi în captarea radicalilor activi [10]. Un mare număr de chelaţi metalici conţinînd liganzi ca: baze Schiff, oxime, derivaţi ai acidului salicilic, dialchilditiofosfaţi, tiobisfenolaţi, dialchilditiocarbamaţi etc. s-au dovedit a fi stabilizatori şi fotostabilizatori pentru poliolefine [1].

Pe baza cercetărilor efectuate s-a ajuns la concluzia că în sistemele de autooxidare chelaţii bazelor Schiff (I), oximelor (II) şi derivaţilor acidului salicilic (III)



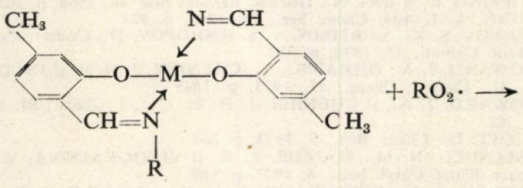
(I) (II)

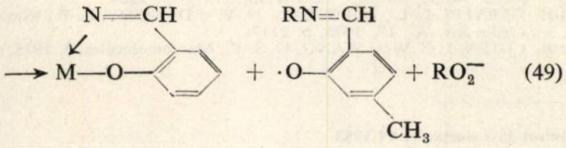


(III)

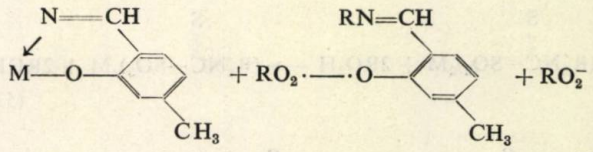
intervin atît în descompunerea hidroperoxizilor cît şi în captarea radicalilor.

R a n a w e e r a şi S c o t t [92] au prezentat pentru chelaţii de nichel ai oximelor (II) un mecanism de descompunere a hidroperoxizilor care implică o reacţie stoichiometrică în care produsul major rezultat este un alcool. De asemenea, pentru grupele de chelaţi menţionate s-a arătat că ei pot înlătura şi radicalii alchilperoxi prin două reacţii de transfer de electron (antioxidanţi-întrerupători de lanţ) [93, 94]:





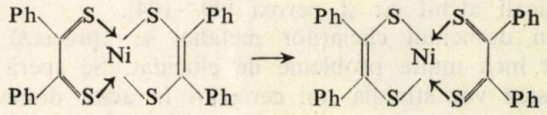
(49)



(50)

Radicalii proveniţi din liganzi vor fi puternic stabilizaţi prin rezonanţă şi nu vor putea să ia parte la propagarea lanţului cinetic.

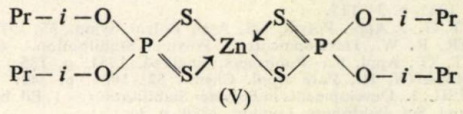
Un excelent antioxidant pentru stabilizarea polipropilenei împotriva îmbătrînirii la temperatură înaltă (peste 280°C) este chelatul de nichel al bis(stilbenditiolatului) [94, 95]:



(IV)

S-a apreciat că şi acest chelat are atît rol de agent de descompunere a hidroperoxizilor cît şi de captator de radicali. C o p p i n g şi U r i [95] au arătat că un mol din acest produs poate descompune catalitic 1000 moli de hidroperoxid de tetralină. Există însă divergenţe privind natura produselor ce catalizează descompunerea hidroperoxizilor [83].

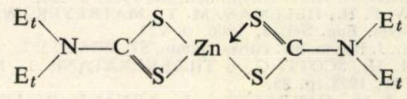
Chelaţii metalici ai dialchilditiofosfatului în special cei de zinc (V), s-au dovedit a fi şi ei buni antioxidanţi (96].



(V)

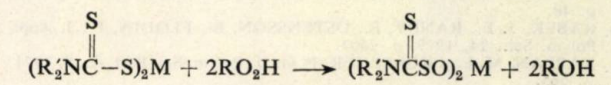
Diizopropilditiofosfatul de zinc este cunoscut ca antioxidant pentru uleiurile de motoare. Principala acţiune a acestor chelaţi este descompunerea hidroperoxizilor. I v a n o v şi colab. [97] au demonstrat că un mol de diizopropilditiofosfat de zinc poate cataliza descompunerea a 340 moli de hidroperoxid. Au fost prezentate şi cercetări privind reacţia radicalilor alchilperoxi cu aceşti chelaţi [98, 99].

Chelaţii dialchilditiocarbamaţilor de metale tranziţionale (VI) sînt antioxidanţi eficienţi care descompun hidroperoxizi:

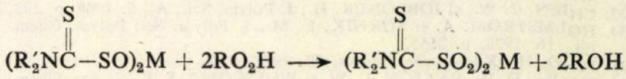


(VI)

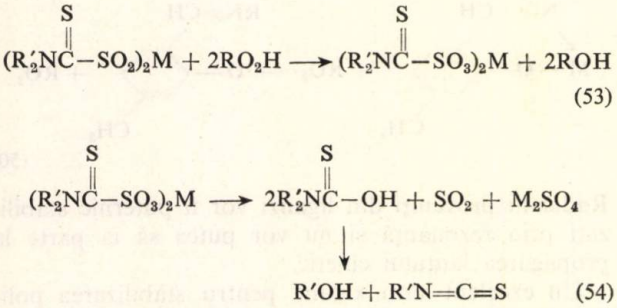
Un mecanism posibil pentru descompunerea hidroperoxizilor în prezenţa acestor chelaţi, care s-a dovedit în acord cu rezultatele experimentale, este următorul [83, 100]:



(51)



(52)



(53)

(54)

Formarea dioxidului de sulf catalizează descompunerea în continuare a hidroperoxizilor. Şi acest tip de chelaţi s-au dovedit a fi captatori de radicali, atît radicali alchil cît şi peroxi [99—104].

În domeniul chelaţilor metalici se apreciază că sînt încă multe probleme de elucidat. Se speră că acestea vor stimula noi cercetări în acest domeniu care prezintă atît importanţă teoretică cît şi practică. De asemenea se impun noi cercetări şi pentru celelalte grupe de antioxidanţi, pentru stabilirea cît mai clară a speciilor active în procesul de termooxidare şi lămurirea unor aspecte care în prezent apar contradictorii sau sînt prezentate numai la nivel semicantitativ.

Principalii antioxidanţi folosiţi în stabilizarea poliolefinelor sînt prezentaţi în Anexă, la pag. 695.

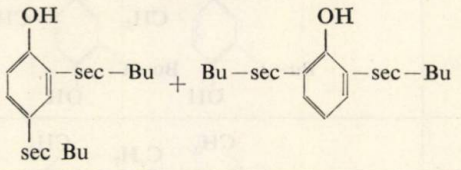
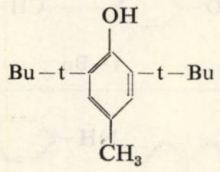
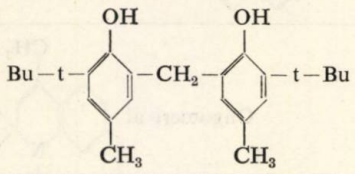
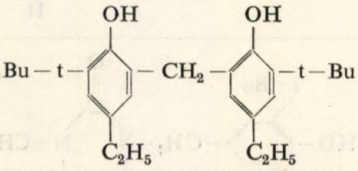
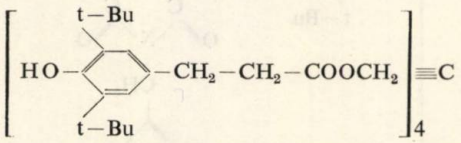
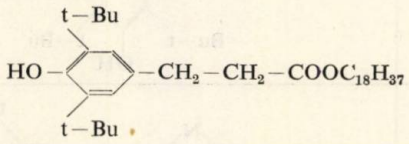
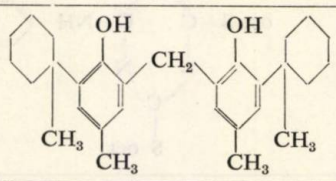
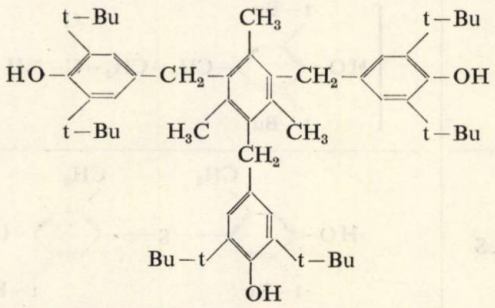
Bibliografie

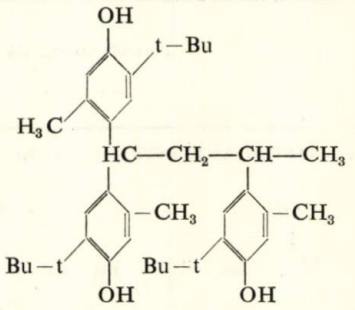
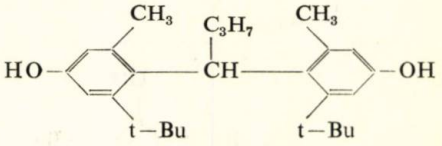
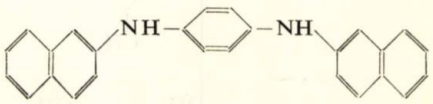
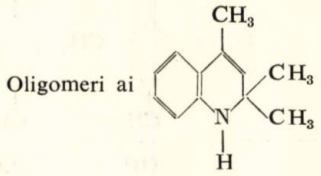
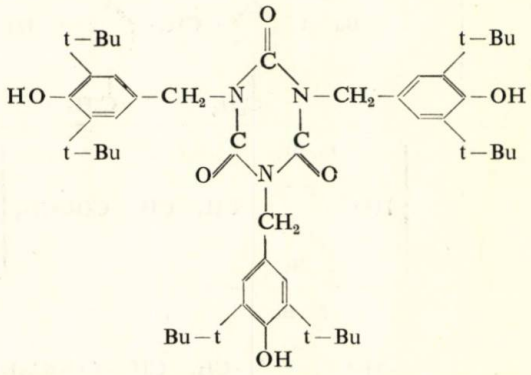
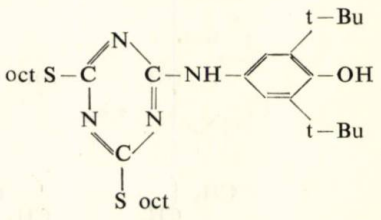
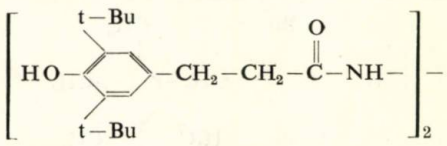
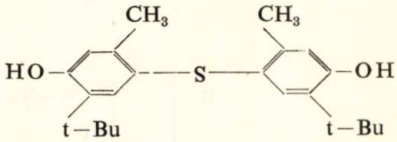
1. ANDREI, C., DOBRESCU, V., Rev. Chimie, **33**, 1982, p. 317.
2. BOLLAND, J. L. şi GEE, G., Trans. Faraday Soc., **42**, 1946, p. 236; **42**, 1946, p. 244.
3. SCOTT, G., Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, New York, 1965, p. 3—115.
4. SCOTT, G., J. Appl. Polym. Sci, Appl. Polym. Symp., **35**, 1979 p. 123.
5. LAYER, R. W., Developments in Polymer Stabilisation — 4, Ed. by SCOTT, G., Appl. Sci. Publishers, England, 1981, p. 135.
6. NAARMANN, H., Pure Appl. Chem., **52**, 1980, p. 349.
7. POSPISIL, J., Developments in Polymer Stabilisation — 1, Ed. by SCOTT G., Appl. Sci. Publishers, London, 1979, p. 1.
8. RÂNBY, B. şi RABEK, J. F., "Photodegradation and Photostabilisation of polymers", Ed. JOHN WILEY, New York, 1975, p. 106, 412.
9. HOFF, A. şi JACOBSSON, S.,J. Appl. Polym. Sci., **26**, 1981, p. 3409.
10. LAVER, H. S., Developments in Polymer Stabilisation — 1, Ed. by Scott G., Appl. Sci. Publishers, London, 1979, p. 167.
11. HORI, I., SHIMADA, S. şi KASHIWABARA, H., Polymer, **18**, 1977, p. 151, 567, 1143; **20**, 1979, p. 406.
12. BAUMAN, R. G. şi MARON, S. H., J. Polym. Sci., **22**, 1956, p. 1.
13. HAWKINS, W. L., MATREYEK, W. şi WINSLOW, F. H., J. Polym. Sci., **41**, 1959, p. 1.
14. LUONGO, J. P., J. Polym. Sci., B, **1**, 1963, p. 141.
15. MICHAELS, A. S. şi BIXLER, H. J., J. Polym. Sci., **50**, 1961, p. 393 şi 413.
16. KATO, Y., CARLSSON, D. J. şi WILES, D. M., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1969, p. 1447.
17. DULOG, L., RODLMON, E. şi KERN, W., Makromol. Chem., **60**, 1963, p. 1; 80, 1964, p. 67.
18. RAZANTEV, V. I., KONDRATIEV, A. A., SISIN, M. F. şi TAMEEV, E. M., Plast. masii., **6**, 1971, p. 48.
19. WILLBOURN, A. H., J. Polym. Sci., **34**, 1959, p. 569.
20. WINSLOW, F. H., HELLMAN, M. Y., MATREYEK, W. şi STILLS, S. M., Polym. Eng. Sci. **6**, 1966, p. 273.
21. SCOTT, G., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **57**, 1976, p. 357.
22. AMIN, M. U., SCOTT, G. şi TILLEKERATANE, L. M. K., Eur. Polym. J. **11**, 1975, p. 85.
23. GINHAC, J. M., GARDETTE, J. L., ARNAUD, R., LEMAIRE, J., Macromol. Chem., **182**, 1981, p. 1017.
24. VERDU, J., Eur. Polym. J., **16**, 1980, p. 565.
25. BUIL, J. şi VERDU, J., Eur. Polym. J., **15**, 1979, p. 389.
26. HEACOCK, J. F., MALLORY, F. B. şi GAY, F. P., J. Polym. Sci., Part. A-1, **6**, 1968, p. 2921.
27. CARLSSON, D. J. şi WILES, D. M., Rubber Chem. Technol., **47**, 1974, p. 991.
28. CARLSSON, D. J., SUPRUNCHUK, T. şi WILES, D. M., J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed., **14**, 1976, p. 493.
29. RABEK, J. F. şi RANBY, B., Polym. Eng. and Sci., **15**, nr. 1, 1975, p. 40.
30. RABEK, J. F., RANBY, B., OSTENSSON, B., FLODIN, P., J. Appl. Polym. Sci., **24**, 1979, p. 2407.
31. KAPLAN, M. L. şi KELLEHER, P. G., J. Polym. Sci. Part. B., **9**, 1971, p. 565.
32. HENMANN, T. J., Developments in Polym. Stabilisation — 1, Ed. by SCOTT, G., 1979, p. 39.
33. CHIEN, C. W., şi JOBLONER, H., J. Polym. Sci., A_1, **6**, 1968, p. 393.
34. HOLMSTRÖM, A. şi SÖRNIK, E. M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 16, 1978, p. 2555.
35. LIND, H., Kunststoffe Plastics, **24**, 1977, p. 2.
36. SHARP, D. R., PATTON, L. W. şi WHITCOMB, S. E., J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5600.
37. RABEK, J. F., Comprehensive Chemical Kinetics, Ed. by Bamford C. H. şi Tipper C. F., Oxford, vol. **14**, 1974, p. 265.
38. KRESTA, J., MAJER, J., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1969, p. 1859.
39. BAWN, C. E. H. şi CHANDHRI, S. A., Polymer, **9**, 1968, p. 81.
40. BAWN, C. E. H. şi SHARP, J. A., J. Chem. Soc., 1957, p. 1854 şi 1866.
41. BAWN, C. E. H., HOBIN, T. P. şi RAPHAEL, L., Proc. Roy,. Soc. A., 237, 1956, p. 313.
42. INGOLD, K. U., Chem. Rev., **61**, 1961, p. 563.
43. COPPING, C. şi URI, N., Discuss. Faraday Soc. **46**, 1968, p. 202.
44. URI, N., Nature, **177**, 1956, p. 1177.
45. SCOTT, G., Brit. Polym. J., **3**, 1971, p. 24.
46. KAMIYA, Y. şi INGOLD, K. U., Can. J. Chem., **42**, 1964, p. 2424.
47. BETTS, A. T. şi URI, N., Makromol. Chem., **95**, 1966., p. 22.
48. BLACK, J. F., J. Amer. Chem. Soc., **100**, 1978, p. 527.
49. SCOTT, G., IUPAC, 28. TH., Macromolecular Symposium University of Massachusetts, Amherst, July **12—16**, 1982, p. 289.
50. SCOTT, G., TAHAN, M. şi VYVADA, J., Eur. Polym. J. **14**, 1978, p. 377.
51. CHAKRABORTY, K. B. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J. **15**, 1977, p. 731.
52. SADRMAHAGHEGH, C. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J. **16**, 1980, p. 1039.
53. SIMONYI, M., TÜDÖS, F., HOLLY, S. şi POSPISIL, J., Eur. Polym. J. **3**, 1973, p. 559.
54. SIMONYI, M., FITOS, I., KARKODOS, J., KOVACS, I., LUCOVITSZ, I., POSPISIL, J., J. Chem. Soc. Faraday Trans. ,**1**, 1977, p. 1286.
55. ADAMIC, K., BOWMAN, D. F. şi INGOLD, K. U., J. Amer. Oil,. Chemists Soc., 47, 1970, p. 109.
56. INGOLD, K. U., Chem. Rev. **61**, 1961, p. 593.
57. ZIKMUND, L., BRADILOVA, J. şi POSPISIL, J., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **40**, 1973, p. 257; 40, 1973, p. 271.
58. MAHONEY, L. R. Angew. Chem. 81, 1969, p. 555.
59. BERLIN, A. A., IVANOV, A. A., FIRSOV, A. P., Vîsokomol. Soedin, **13**, A, 1971, p. 2713.
60. LERCHOVA, J. şi POSPISIL, J., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **40**, 1973, p. 307.
61. KOCHI, K. J., Free Radicals, II, ed. J. Wiley, New York, 1973, p. 665.
62. ALTWIERKER, E. E., Chem. Rev., **67**, 1967, p. 475.
63. STIBBINS, R. şi SICILIO, F., Tetrahedron, **26**, 1970, p. 291.
64. POSPISIL, J., Pure Appl. Chem. **36**, 1973, p. 207.
65. SAMSONOVA, L. V., TAIMR, L. şi POSPISIL, J., Angew. Makromol. Chem., **65**, 1977, p. 197.
66. KOCH, J., Angew. Makromol. Chem., **20**, 1971, p. 7.
67. LERCHOVA, J. şi POSPISIL, J., Angew. Makromol. Chem. **38**, 1974, p. 191; **39**, 1974, p. 107.
68. KOVAROVA — LERCHOVA, J. şi POSPISIL, J., Chem. Ind., 1978, p. 91.
69. WESTFAHL, J. C., CARMAN, C. J. şi LAYER, R. W., Rubber Chem. Technol., **45**, 1972, p. 402.
70. HOWARD, J. A., Rubber Chem. Technol,. **47**, 1974, p. 976.
71. WASSON, J. I, şi SMITH, W. M., Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 197.
72. ROGINSKI, V. A., DUBINSKI, V. Z., SHYLAPNIKOVA, I. A. şi MILLER, V. B., Eur. Polym. J., **13**, 1977, p. 1043.
73. POSPISIL, J. şi LERCHOVA, J., Plasty a Kaucuk, **13**, 1976, p. 289.
74. BRIDGER, R. F., J. Org. Chem., **35**, 1970, p. 1746.
75. BERLIN, A. A. şi BASS, S. I. in "Ageing and stabilisation of polymers" ed. KUZMINSKIJ A. S. şi LEYLAND B. N., Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 162.
76. ROBERTS, J. R. şi INGOLD, K. U., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1971, p. 6686; 94, 1972, p. 2159.
77. ADAMIC, K., DUNN, M. şi INGOLD, K. U., Can J. Chem. **47**, 1969, p. 287.
78. BOOZER, C. E. şi HAMMOND, G. S , J, Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3861
79. HUTSON, G. V. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J., **10**, 1974, p. 45.
80. SCOTT, G., Chem. Comm., **24**, 1968, p. 1572.
81. ARMSTRONG, C., PLANT, M. A. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J., **11**, 1975, p. 161.
82. HOLDSWORTH, J. D., SCOTT, G. şi WILLIAMS, D., J. Chem. Soc., 1964, p. 4692.
83. CHIEN, J. C. W. şi BOSS, C. R., J. Polym. Sci. A_1, **19**, 1972, p. 1579.
84. COWELL, G. K., Plast. Eng. **32**, 1976, p. 51.
85. HUMPHRIS, K. J. şi SCOTT, G., Pure Appl. Chem., **36**, 1973, p. 163.
86. FITTON, S. L., HAWARD, R. N. şi WILLIAMSON, G. R., Brit. Polym. J. 2, 1970, p. 217.
87. KIRPICHNIKOV, P. A., POPOVA, L. M., LEVIN, P. I., Trans. Kazansk. Khim. Technol. Inst., 33, 1964, p. 269.
88. RYSAVY, D. L. şi SLAMA, S., Prümysl., **18**, (1), 1968, p. 20.
89. RYSAVY, D. L. şi SLAMA, S., Angew. Macromol. Chem., **9**, 1969, p. 129.
90. MITTERHOFER, F., Kunststoffe, **67**, 1977, p. 684.
91. MITTERHOFER, F., Polym. Eng. Sci., **20**, 1980, p. 692.
92. RANAVEERA, R. P. R. şi SCOTT, G., Eur. Polym. J. **12**, 1976, p. 591. şi p. 825.
93. RANAVEERA, R. P. R. şi SCOTT, G., Chem. Ind., 1974, p. 774.
94. BENBOW, A. W., CULLIS, C. F. şi LAVER, H. S., Polymer, **19**, 1978, p. 824.
95. COPPING, C. şi URI, N., Discuss. Faraday Soc. **46**, 1968, p. 202.
96. BURN, A. J. Adv. Chem. Ser., **75**, 1968, p. 323.
97. IVANOV, S. K., YURITSIN, V. S. şi SHOPOV, D., Collect. Czech., Chem. Comm., 37, 1972, p. 384.
98. HOWARD, J. A., OHKATSU, Y., CHENIER, J. H. B. şi INGOLD, K. U., Can. J. Chem., **51**, 1973, p. 1543.
99. HOWARD, J. A., şi CHENIER, J. H. B., Can. J. Chem., **54**, 1976, p. 382.
100. SCOTT, G., Chem. Brit., **9**, 1973, p. 267.
101. EMANUEL, N. M., MAIZUS, Z. K. şi VINOGRADOVA, V. G., React. Kinet. Catal. Lett., **6**, 1977, p. 119.
102. ZVEREV, A. N., VINOGRADOVA, V. G. şi MAIZUS, Z. K., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Soc. Khim., 1975, p. 2224.
103. GERVITS, L. L., ZOLOTOVA, N. V. şi DENISOV, E. T., Vîsokomol. soedin Ser. A., **17**, 1975, p. 2112.
104. CHIEN, J. C. W. şi WANG, D. S. T., Macromolecules, **8**, 1975, p. 920.

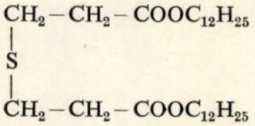
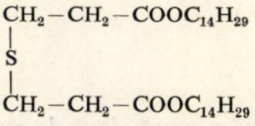
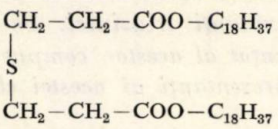
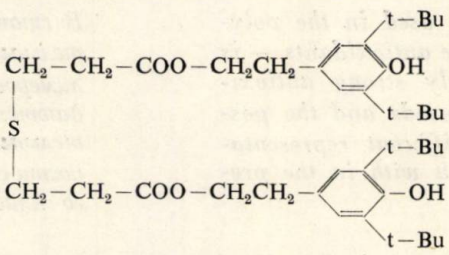
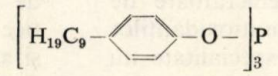
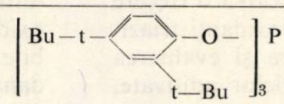
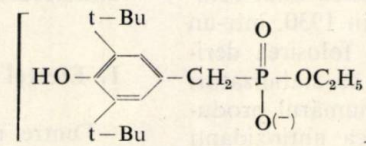
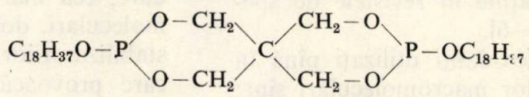
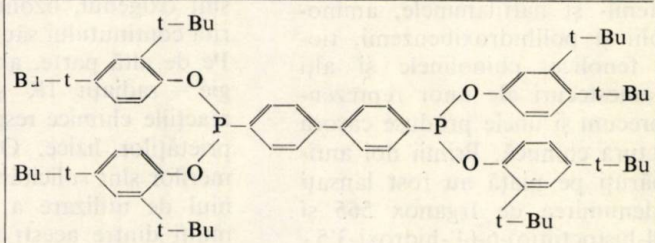
Intrat în redacţie: 1.VI.1983

ANEXA

PRINCIPALII ANTIOXIDANȚI FOLOSIȚI ÎN STABILIZAREA POLIOLEFINELOR

Nr. crt.	Denumirea comercială (firma)	Formula structurală	Punct de topire (°C)	Recomandări orientative
1	2	3	4	5
		I. ANTIOXIDANȚI INTRERUPĂTORI DE LANȚ		
1.	SIBUTOL (ICECHIM-Brazi R.S.R.)		lichid vîscos	Poliolefine și inhibitor de polimerizare
2.	TOPANOL OC(ICI) IONOL (Yoshitomi) SUMILIZER BHT (Sumitomo) DALPAC (Hercules Powder Co) ALKOFEN BP (U.R.S.S.) etc.		70—71	PEjd PP
3.	CYANOX 2246 (American Cyanamid Co) ANTIOXIDANT MBP 5 (Soc. Franceză de Sinteză organică).		120—130	PEîd PEjd PP EVA
4.	CYANOX 425 (American Cyanamid Co) ANTIOXIDANT TBE 9 (Soc. Franceză de Sinteză Organică)		117—123	PEîd PEjd PP
5.	IRGANOX 1010 (Ciba-Geigy)		110—125	PP PEîd PEjd PE pentru cable de înaltă tensiune
6.	IRGANOX 1076 (Ciba — Geigy)		49—54	PP PEîd PEjd
7.	NONOX WSP (ICI)		120	PEjd pentru cable de telefonie
8.	IRGANOX 1330 (Ciba — Geigy) IONOX 330 (Schell Chemical Co) AO-40 (U.R.S.S.)		240	PP PE pentru cable PEjd

1	2	3	4	5
9.	TOPANOL CA (ICI)			PEjd PEîd
10.	SANTOWHITE POWDER (Monsanto Co)		209	PP PEîd PEjd
11.	NONOX CI (ICI)		230	PEjd
12.	FLECTOL H (Monsanto Co). ANTIOXIDANT H („Colorom" Codlea, R.S.R.)		100 – 130	PER
13.	GOOD – RITE 3114 (BF – Goodrich Chemical Co) VIXID (C. C. Victoria, R.S.R.)		221	PP PEîd PEjd
14.	IRGANOX 565 (Ciba – Geigy)		93 – 98	Cauciuc în special PER PP PEjd PEîd
15.	IRGANIOX MD 1024 (Ciba – Geigy)		224 – 229	PEjd pentru cable PP PEîd PEjd
16.	IRGANOX 415 (Ciba – Geigy) SANTOWHITE CRYSTALS (Monsanto Co)		150	PEîd PEjd PP PB-1

1	2	3	4	5
		II. ANTIOXIDANȚI PREVENTIVI		
17.	IRGANOX PS 800 (Ciba – Geigy) CYANOX LTDP (American Cyanamid Co)		38–40	PP PEjd PEîd PER
18.	IRGANOX PS 801 (Ciba – Geigy)		49–50	PEîd PP în special
19.	IRGANOX PS 802 (Ciba – Geigy) CHIMOX 18 (Chimosa)		63–65	PP PEîd în special
20.	IRGANOX 1035 (Ciba – Geigy)		63–67	PEjd PER PP
21.	RONOX (ICECHIM–BorzeştiR.S.R.) IRGAFOS TNPP (Ciba – Geigy) POLYGARD (Uniroyal)		lichid îscos	poliolefine
22.	IRGAFOS 168 (Ciba – Geigy)		180–185	PEjd PEîd PP PB-1
23.	IRGANOX 1425 (Ciba – Geigy)		peste 260	PE PP fibre în special
24.	P-1 (Sandoz)			PEîd PEjd PP
25.	SANDOSTAB P-EPQ (Sandoz)		75	PEîd PEjd PP

^{P}P, Polipropilenă,
PEjd, Polietilenă de joasă densitate,
PEîd, Polietilenă de înaltă densitate,
PB-1, Polibutenă-1,
EVA, Copolimer etilenă-vinil acetat,
PER, Polietilenă reticulată

VICTOR PĂRĂUȘANU
SERGIU IVANCENCO

Antioxidanți triazinici

C.Z. 66.094.382: 547.873

În articol se prezintă o nouă clasă de auxiliari utilizați în industria polimerilor antioxidanți triazinici. Se discută efectul antioxidant deosebit de pronunțat al acestor compuși și posibilitățile de a sintetiza diferiți reprezentanți ai acestei clase.

A new class of auxiliaries used in the polymer industry — the triazine antioxidants — is presented. The particularly strong antioxidant effect of these compounds and the possibility of synthesizing different representatives of this class are dealt with in the present paper.

В статье описывается новый класс вспомогательных соединений для промышленности полимеров-триазинные антиоксиданты. Обсуждаются чрезвычайно сильный антиокислительный эффект этих соединений и возможности синтеза различных представителей этого класса.

În ultimii ani s-a dezvoltat tot mai mult o nouă clasă de auxiliari pentru industriile prelucrătoare de produse organice și anume cea a antioxidanților *s*-triazinici. Deoarece în literatura de specialitate nu a apărut încă o lucrare în care să se trateze unitar această clasă, în articolul de față se încearcă o trecere în revistă a principalelor tipuri de antioxidanți triazinici, posibilitățile de obținere a acestora și evaluarea efectului de protecție conferit materialelor aditivate.

Prima publicație referitoare la utilizarea unui compus triazinic ca antioxidant a apărut în 1930, într-un brevet englez [1], în care se propune folosirea derivaților cu sulf ai clorurii de cianuril ca stabilizatori în industria cauciucului. După 1969 numărul produselor din clasa *s*-triazinei brevetate ca antioxidanți crește continuu, dar publicațiile în revistele de specialitate rămîn sporadice [2—6].

Principalele clase de antioxidanți utilizați pînă în 1970 în industriile compușilor macromoleculari sînt: mono- și polifenolii, fenil- și naftilaminele, aminofenolii, polihidroxifenolii și polihidroxibenzenii, tiobisfenolii și sulfurile fenolice, chinolinele și alți heterocicli substituiți, amestecuri ale unor reprezentanți din aceste clase, precum și unele produse cărora nu li se dezvăluie structura chimică. Primii doi antioxidanți *s*-triazinici apăruți pe piață au fost lansați de firma Geigy sub denumirea de Irganox 565 și RA-858 și sînt 2,4-bis(octiltio)-6-(4′-hidroxi-3′5′-di-*terț*.butil-anilino)-1,3,5-triazina respectiv 2,4-bis(4′-hidroxi-3′, 5′-di-*terț*-butil-peroxi)-6-(n-octiltio)-1, 3, 5-triazina.

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU și ing. SERGIU IVANCENCO, Academia de Studii Economice—București. Facultatea de economia industriei, construcțiilor și transporturilor.

Antioxidanții *s*-triazinici pot fi utilizați în industriile de prelucrare a materialelor plastice, fibrelor sintetice și cauciucului ca aditivi pentru lubrifianți, benzine și alte materiale organice care sînt degradate în timp de către oxigen, ozon sau radiații ultraviolete și infraroșii, ca atare sau în amestecuri cu alți antioxidanți. Performanțele ca stabilizatori sînt deosebite: ei sînt de 5—10 ori mai eficienți decît antioxidanții fenolici uzuali, uneori chiar și mai mult în amestecuri sinergetice.

I. Efectul antioxidant

Dintre materialele organice susceptibile la degradare, cea mai mare pondere o au compușii macromoleculari, domeniu în care se utilizează majoritatea stabilizatorilor produși în prezent. Factorii chimici care provoacă degradarea prematură a polimerilor sînt oxigenul, ozonul, apa, precum și smogul, datorită conținutului său de solvenți, detergenți adezivi etc. Pe de altă parte, absorbția diferitelor tipuri de energie — radiații IR și UV, inițiază sau accelerează reacțiile chimice responsabile pentru diminuarea proprietăților fizice. O altă cauză a îmbătrînirii polimerilor sînt solicitările mecanice. În funcție de domeniul de utilizare a produselor finite, unul sau mai mulți dintre acești factori pot avea o influență mai mică sau mai mare asupra procesului de degradare, oxigenul fiind însă în majoritatea cazurilor factorul determinant. De aceea dintre diferitele tipuri de stabilizatori — antiozonanți, agenți anti-UV, antioxidanți, aceștia din urmă ocupă primul loc atît ca diversitate, cît și în ceea ce privește cantitățile utilizate ca aditivi pentru compușii macromoleculari.

Procesul de oxidare este deosebit de complex [7—11], în cazul hidrocarburilor simple saturate la reacţii participînd cel puţin cinci tipuri de radicali liberi: HO·, HOO·, R· şi ROO·, concomitent cu moleculele de hidroperoxizi ROOH. Pe lîngă aceasta, atît radicalii, cît şi hidroperoxidul pot diferi prin fragmentul de hidrocarbură, care în cazul polimerilor poate avea nenumărate semnificaţii.

Protejarea produselor macromoleculare sintetice împotriva degradării provocate de oxigenul atmosferic, se realizează prin înglobarea în materialul susceptibil de a fi oxidat a unor compuşi chimici care sînt capabili să stopeze reacţiile de iniţiere (antioxidanţi preventivi) sau să întrerupă reacţiile de propagare a lanţului (antioxidanţii propriu-zişi).

În prezenţa antioxidanţilor procesul de oxidare devine şi mai complex. Treptele fundamentale în cazul reacţiei de oxidare inhibate s-au studiat pentru fenoli şi amine [8] utilizaţi cel mai frecvent ca antioxidanţi. Pentru ca reacţia de întrerupere a lanţului (1) să predomine asupra reacţiei de propagare (2) molecula antioxidantului trebuie să posede unul sau mai mulţi atomi de hidrogen labili care fac ca antioxidantul (IH) să reacţioneze cu radicali liberi mai repede decît materialul aditivat (RH). Se formează astfel noi radicali liberi (I·) proveniţi din molecula antioxidantului care însă sînt mult mai puţin activi:

$$ROO\cdot + IH \longrightarrow ROOH + I\cdot \quad (1)$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \quad (2)$$

Pe de altă parte, oxigenul atacă şi moleculele de antioxidant (3) formîndu-se pe lîngă radicalii lenţi menţionaţi şi compuşi peroxidici care provoacă apariţia unor radicali rapizi prin reacţia cu moleculele polimerului (4):

$$IH + O_2 \longrightarrow I\cdot + HOO\cdot \quad (3)$$

$$HOO\cdot + RH \longrightarrow H_2O_2 + R\cdot \quad (4)$$

Pentru a preveni această ultimă reacţie se utilizează compuşi organici cu sulf, cum ar fi dilauril- şi distearil-tiodipropionaţii care formează compuşi stabili cu hidroperoxizii.

Relaţiile dintre structură şi activitate au fost studiate mai ales pentru antioxidanţii care conţin grupări fenolice [7, 8]. S-a stabilit că inhibitorii respectivi trebuie să aibă una sau două grupări voluminoase în poziţiile orto faţă de grupa oxidrilică. Protecţia sterică a acestei grupe este esenţială în sensul prevenirii unui consum rapid al antioxidantului prin oxidare directă şi pentru a reduce reacţia de transfer de lanţ. Pe de altă parte, substituenţii donori de electroni măresc efectul antioxidant, care creşte odată cu descreşterea potenţialului de oxidare. Compuşii cunoscuţi ca buni antioxidanţi au o valoare a acestui potenţial situată în jur de 0,7 V [7], criteriu necesar dar nu şi suficient pentru ca o substanţă să prezinte proprietăţile aşteptate.

În cazul antioxidanţilor triazinici se observă un efect de inhibare a acţiunii oxigenului, mult superior faţă de cel al antioxidanţilor fenolici sau aminici utilizaţi în mod curent pentru protecţia compuşilor macromoleculari. Acest fapt se poate explica pe de o parte prin numărul mai mare de grupări active în moleculă, iar pe de altă parte printr-un efect sinergetic intramolecular cînd substituenţii sînt aleşi în mod adecvat. Astfel se obţin rezultate foarte bune cînd în moleculă există concomitent grupări fenolice şi aminice, alături de grupări tiometilenice.

Acţiunea specifică a antioxidanţilor triazinici este determinată prin urmare atît de natura substituenţilor ciclului, cît şi de interacţiunea reciprocă dintre aceşti substituenţi, dar şi de influenţa conformaţiei ciclului asupra substituenţilor. Faptul că în ciclul triazinic densitatea electronică este mărită în jurul atomilor de azot provoacă o labilizare a atomilor de hidrogen activi din grupările cu activitate specific antioxidantă.

Tabelul 1

EFECTUL ANTIOXIDANŢILOR ASUPRA REZISTENŢEI LA OXIDAREA POLIPROPENEI

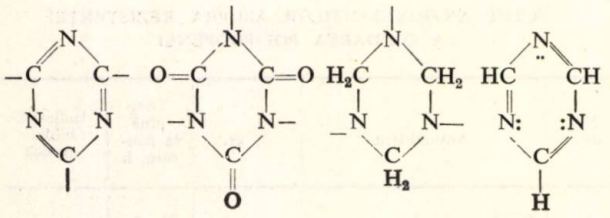
Nr. crt.	Antioxidant	% gr.	Timp pînă la fisurare, h	Indicaţie bibliografică
1	Fără antioxidant	—	3—4	—
2	Tri-(*m*-hidroxibenzil-tio)-*s*-triazine	0,1 0,2	550 850	[19], [20]
3	Distearil-tiodipropionat	0,25	25	[26], [12]
4	2+3	0,1+ 0,25	2300	[19], [20]
5	Derivaţi 2,4-fenolici ai *s*-triazinei	0,2	750— 1200	[13], [14]
6	Derivaţi bisfenolici ai acidului cianuric	0,5	280	[18], [15]
7	Bisfenolul utilizat la 6	0,5	40	[16]
8	Derivaţi ai acidului izocianuric	0,1 0,25	480 1080	[21]
9	8+3	0,25+ 0,25	1420	[21]
10	Derivaţi hexahidro-triazinici	0,25	1500	[17]
11	10+3	0,25+ 0,25	2150	[17], [21]

Pentru a ilustra deosebita eficacitate a antioxidanţilor *s*-triazinici în tabelul 1 se prezintă rezultatele obţinute în cazul aditivării polipropenei cu diferiţi stabilizatori. Efectul antioxidant s-a determinat prin măsurarea timpului pînă la apariţia primelor fisuri în epruveta supusă oxidării în aer la 150°C. Din acest tabel rezultă că cele mai bune rezultate se obţin prin utilizarea amestecurilor sinergetice dintre un antioxidant triazinic şi distearil-tiodipropionat. Bisfenolul utilizat ca martor este considerat un bun antioxidant.

VII. Sinteze şi condiţii de reacţie

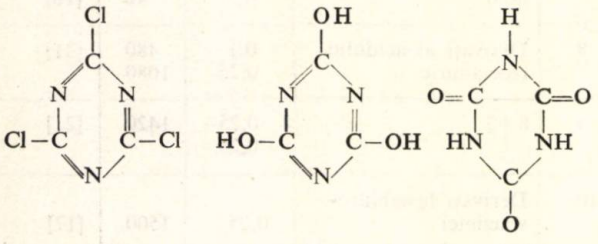
Produsele sintetizate, folosite ca antioxidanţi derivă de la trei structuri de bază: *s*-triazinică (I), izocianurică (II) şi hexahidrotriazinică (III). Produsele cu aceste structuri, în care substituenţii sînt astfel aleşi încît pe de o parte să confere un efect antioxidant maxim, iar pe de altă parte să asigure compatibilitatea compusului respectiv cu substratul ce trebuie protejat se obţin pe două căi: prin substituţia unui compus triazinic reactiv cu fenoli, amine, esteri, mercaptani, sau prin ciclizarea nitrililor, amidelor, imidelor sau cianaţilor substituiţi în mod convenabil.

Dintre cele trei structuri amintite, cea mai utilizată este prima (I) atît datorită accesibilităţii materiilor prime, cît şi proprietăţilor antioxidante remarcabile ale produselor obţinute.



(I) (II) (III) (IV)

Reactivitatea compuşilor triazinici este determinată de specificitatea structurii ciclului, format din şase atomi, cu sistem închis al electronilor π. *s*-Triazina (IV) se deosebeşte de ciclul aromatic prin prezenţa a şase electroni neparticipanţi ai atomilor de azot. Datorită densităţii mărite a electronilor în jurul atomilor de azot (1,179) faţă de cea din jurul atomilor de carbon (0,821), în ciclul triazinic simetria este perturbată, consecinţa acestui fapt fiind stabilitatea scăzută în comparaţie cu benzenul şi capacitatea de a da uşor reacţii de adiţie, iar în cazul derivaţilor substituiţi la carbon, reacţii de substituţie:



(V) (VI) (VII)

Stabilitatea mică a ciclului *s*-triazinic nesubstituit se manifestă în reacţii de desfacere a ciclului prin hidroliză, reacţii cu amine, reacţia cu amidură de sodiu, care se desfăşoară cu viteze mari în condiţii energetice joase. Pe de altă parte, ciclul triazinic substituit este suficient de stabil şi posedă o reactivitate deosebită atît sub forma 1,3,5-triclor-*s*-triazinei (clorura de cianuril) (V), cît şi a acizilor cianuric (VI) şi izocianuric (VII).

Datorită faptului că substituţia la ciclul triazinic se poate face cu grupări diferite rezultă, pe de o parte, posibilitatea de adaptare la produsul ce trebuie stabilizat, pe de altă parte, posibilitatea obţinerii de compuşi polifuncţionali.

În general sintezele se efectuează în condiţii uşor accesibile atît în ceea ce priveşte temperatura şi presiunea, cît şi mediul de reacţie utilizat. Drept catalizatori se utilizează de obicei alcalii, clorură de aluminiu, metoxid de sodiu, hidrură de litiu, în funcţie de tipul reacţiei de sinteză. Randamentele sînt de regulă bune şi foarte bune.

În continuare se descriu principalele tipuri de antioxidanţi triazinici luînd drept criteriu de clasificare structura de bază a compuşilor sintetizaţi [18].

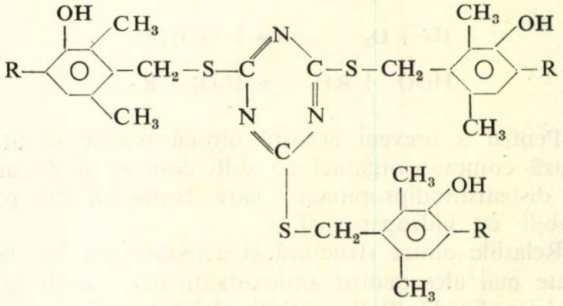
1. Derivaţi s-triazinici propriu-zişi

S-au sintetizat numeroşi antioxidanţi din această clasă avînd ca structură de bază — structura *s*-triazinică (I), substituită cu grupări identice sau diferite, predominînd însă grupările fenolice.

În cazul cînd cele trei grupări sînt diferite, sau una diferă de celelalte două, sinteza se realizează prin substituţia succesivă a derivatului triazinic cu compuşii corespunzători. Dacă cei trei substituenţi sînt identici, sinteza se poate efectua atît prin substituţia compusului triazinic, cît şi prin ciclizarea unui derivat adecvat.

Antioxidanţii se deosebesc prin puntea de legătură dintre carbonul triazinic şi gruparea fenolică pe de o parte şi prin numărul şi tipul de substituenţi ai ciclului fenolic şi poziţia relativă a substituenţilor, pe de altă parte. Legătura dintre gruparea triazinică şi cea fenolică se face prin sulf, o grupă (poli) metilenică sau tiometilenică, oxigen sau azot. În continuare se prezintă cîteva posibilităţi de sinteză a antioxidanţilor triazinici.

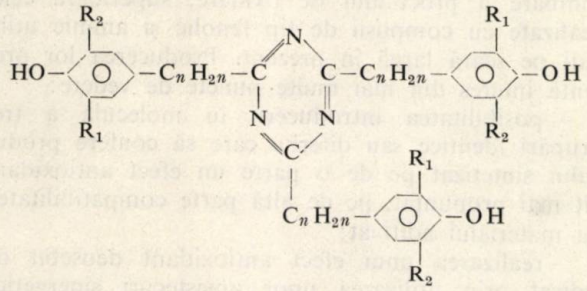
1.1. *Tri-(m-hidroxibenziltio)-s-triazine [19, 20]*



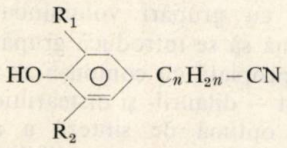
Aceşti compuşi se prepară relativ uşor din 2, 4,6-trimercapto-*s*-triazină şi clorură de 4-alchil-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil sau din clorură de cianuril şi 4-alchil-3-hidroxi-2, 6-dimetilbenzil-mercaptan.

Grupările reprezentative R sînt: izopropil, *terţ*-butil, *sec*-butil, *terţ*-amil. De remarcat că grupa hidroxil se găseşte în poziţia meta faţă de gruparea tiometilenică, iar poziţiile orto şi para faţă de OH sînt ocupate. S-a observat că antioxidanţii cu această structură migrează mult mai greu din polimer în cazul acţiunii concomitente a căldurii şi umidităţii, decît antioxidanţii în care gruparea oxidrilică se găseşte în orto sau para. În consecinţă produsele sintetizate posedă pe lîngă proprietatea de antioxidant şi o rezistenţă deosebită la apă fierbinte, ceea ce le face importante pentru industria de fibre şi filme sintetice obţinute din poliolefine, răşini ABS, poliamide.

1.2. *Tri-(3,5-dialchil-4-hidroxifenil)-s-triazine [21—25]*



În aceste produse R_1 și R_2 reprezintă grupe alchil cu 1—6 atomi de carbon, iar $n = 0,1$ sau 2. Dacă $n = 0$ compusul se sintetizează din clorură de cianuril și 2,6-dialchilfenol într-un solvent neapos cum ar fi tetracloretanul. Reacția are loc la temperatura camerei în prezență de clorură de aluminiu. Pentru $n = 1$ sau 2 se prepară mai întîi o hidroclorură de dialchil-4-hidroxifenilalchiliminoester din metanol, acid clorhidric și un derivat nitrilic de forma:



Reacția are loc într-un solvent inert, n, R_1 și R_2 avînd semnificațiile menționate. Produsul obținut este ciclizat în alcool etilic, în prezența acetatului de sodiu.

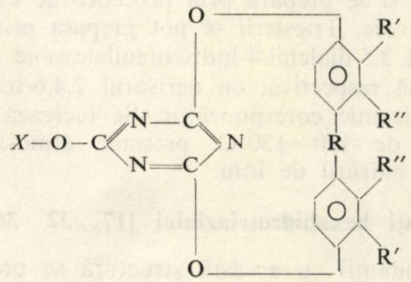
Produsele obținute sînt foarte eficiente în special în amestecuri sinergetice cu dilauriltiodipropionat.

1.3. *Derivați bis-fenolici [15, 16, 26—31]*

Foarte buni antioxidanți sînt triazinele substituite în care cel puțin unul din cei trei atomi de carbon ai ciclului este legat de un fenol steric împiedicat prin oxigenul unei grupe hidroxil fenolice. Fenolul utilizat este un bisfenol cu cele două cicluri legate printr-o punte hidrocarbonică alifatică saturată și cu cel puțin o poziție orto față de grupa OH, substituită cu o grupă hidrocarbonată voluminoasă, la fiecare din cele două cicluri. Este recomandabil ca toți cei 3 atomi de carbon ai ciclului triazinic să fie substituiți cu astfel de grupe. Bis-fenolul preferat este 2,2'-metilenbis-(4—metil-6-*terț*-butil)-fenolul. Drept component triazinic se folosește, de asemenea, clorura de cianuril.

Se lucrează în metiletilcetonă sau în dietilcetonă la temperaturi între 25 și 75°C și presiune normală, în prezența catalizatorilor alcalini. Timpul de reacție variază între 1 și 6 ore.

Produsele obținute sînt triazine substituite în care atomii de carbon sînt legați de oxigenul unei grupări fenolice a bisfenolului. Sînt posibili și derivați ciclici, cînd ambele grupări fenolice ale bisfenolului se leagă la o singură moleculă de triazină:

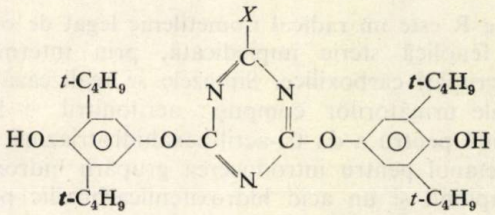


unde X reprezintă gruparea bisfenolică sau hidrogen, R un radical hidrocarbonic saturat, R' un radical hidrocarbonic ramificat voluminos în poziția orto față de O, iar R'' este identic cu R' sau reprezintă halogen, NO_2, SR, OR.

Acești compuși conferă proprietăți antioxidante superioare în comparație cu antioxidanții în care componentul fenolic conține un singur ciclu fenolic.

În mod similar se prepară și derivații tio-bis-fenolici în care cele două cicluri fenolice sînt legate prin intermediul unui atom de sulf. Și în acest caz se pot forma derivați ciclici.

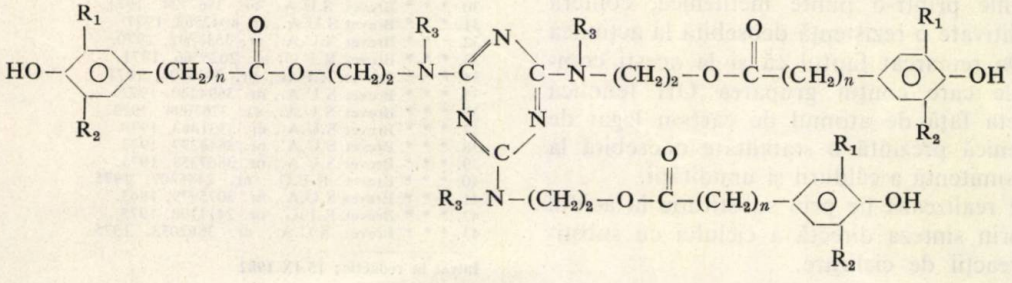
1.4. *Derivați 2,4-fenolici-6-substituiți [13, 14]*



X poate avea nenumărate semnificații: H, alchil, alchenil, benzil, tioalchil, clor. Rezultatele cele mai bune se obțin însă tot cu grupări voluminoase, de preferință grupări fenolice cu substituenți ramificați.

Sintezele se realizează, de asemenea, fie prin substituția partenerului triazinic, fie prin sinteza directă a ciclului din imide sintetizate anterior. Antioxidanții astfel obținuți se utilizează în proporție de 0,1—0,8% în materialul ce trebuie stabilizat. Produsul se poate aditiva atît înainte, cît și după polimerizare.

1.5. *Esteri fenol-carboxilați ai alcanol-aminotriazinelor [12]*



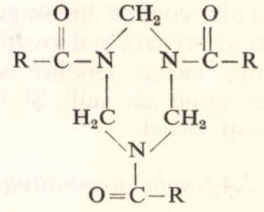
Derivații din această clasă sînt stabilizatori pentru substanțe organice supuse degradării termice și oxidative. R_1 și R_2 reprezintă grupe alchil cu 1—4 atomi de carbon, R_3 grupe alchil cu 1—8 atomi de carbon sau hidrogen, iar $n = 1$ sau 2.

Aceste produse se utilizează în special pentru prelucrarea poliolefinelor în cantități care variază între 0,05—2% și se prepară prin procedee de esterificare convenționale. Triesterii se pot prepara prin reacția unui acid 3,5-dialchil-4-hidroxifenilalcanoic sau clorura acidă respectivă, cu derivatul 2,4,6-tri(alcanolamino)-triazinic corespunzător. Se lucrează la temperatura de 120—130°C, presiune atmosferică în prezența hidrurii de litiu.

2. Derivați hexahidrotriazinici [17, 32—36]

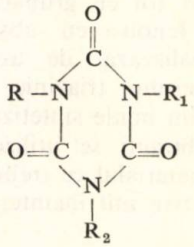
Antioxidanții cu această structură se prepară fie prin substituție la ciclul hexahidrotriazinic, în principiu tot cu substituenți voluminoși în special fenoli substituiți, fie prin sinteza ciclului. Atomii de carbon ai ciclului fiind saturați, legarea substituenților se face la atomii de azot.

Drept exemplu se prezintă un derivat tiopropionil-hexahidrotriazinic:



în care R este un radical tiometilenic legat de o grupare fenolică steric împiedicată, prin intermediul unei grupări carboxilice. Sintezele se realizează prin reacțiile următorilor compuși: acrilonitril și formaldehidă pentru a da tri-acril-hexahidrotriazină, mercaptoetanol pentru introducerea grupării hidroxietiltiopropionil și un acid hidroxifenilcarboxilic pentru eterificarea grupărilor hidroxietil.

3. Derivați ai acidului izocianuric [37-43]



Compușii cu această structură unde R, R_1 și R_2 reprezintă fenoli substituiți cu 1—4 grupe alchilalifatice sau cicloalifatice, legați de atomii de azot ai ciclului triazinic printr-o punte metilenică, conferă produselor aditivate o rezistență deosebită la acțiunea oxigenului. De remarcat faptul că și la acești compuși produsele care conțin gruparea OH fenolică în poziția meta față de atomul de carbon legat de puntea metilenică prezintă o stabilitate deosebită la acțiunea concomitentă a căldurii și umidității.

Sintezele se realizează fie prin substituție la acidul cianuric fie prin sinteza directă a ciclului cu substituenți, prin reacții de ciclizare.

III. Concluzii

1. Antioxidanții triazinici prezintă o acțiune de inhibare a procesului de oxidare, superioară celei realizate cu compușii de tip fenolic și aminic utilizați pe scară largă în prezent. Producerea lor prezintă interes din mai multe puncte de vedere:

— posibilitatea introducerii în moleculă a trei grupări identice sau diferite care să confere produsului sintetizat pe de o parte un efect antioxidant cît mai pronunțat, pe de altă parte compatibilitatea cu materialul aditivat;

— realizarea unui efect antioxidant deosebit de ridicat prin utilizarea unor amestecuri sinergetice cu alți compuși;

— obținerea de produse cu efect multiplu — antioxidant și antiozonant sau anti-UV prin introducerea grupărilor respective în molecula triazinică, avînd în vedere posibilitatea substituției în trepte a unor derivați.

2. Există posibilitatea de a se obține compuși unitari cu efect antioxidant ridicat, dacă una sau două poziții reactive ale ciclului triazinic sînt ocupate de substituenți fenolici cu hidroxilul protejat în pozițiile orto cu grupări voluminoase, iar într-o poziție sau două să se introducă grupări cu structură identică sau apropiată cu compușii ce au efect sinergetic pronunțat — dilauril- și distearil tiodipropionații.

3. Varianta optimă de sinteză a antioxidanților triazinici, în ceea ce privește accesibilitatea materiilor prime, simplitatea sintezelor, și posibilitatea introducerii de grupări diferite în ciclu, este utilizarea clorurii de cianuril drept component triazinic.

Bibliografie

1. * * * Brevet Anglia, nr. 318275, 1930.
2. CUMMINS, R. W., J. Org. Chem. **28**, nr. 1, 1963, p. 85.
3. OSAWA, Z. J. Appl. Polym. Sci. **17**, nr. 6, 1973, p. 1929.
4. LERCHOVA, J. și POSPISIL, J. Angew,. Makromol. Chem. **39**, nr. 1, 1974, p. 107.
5. GENTZKOW, W. Makromol. Chem. **62**, nr. 1, 1977, p. 33.
6. NAKAMURA, I. Rubber Chem. Technol. **50**, nr. 4, 1977, p. 660.
7. HAWKINS, L. Polymer Stabilisation, Ed. John Willey and Sons, New York, 1972.
8. BAYERN, G. Antioxidants, Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, 1971.
9. KUZMINSKI, A. S. Ageing and Stabilisation of Polymers, Ed. Elsevier Publishing Comp., Londra, 1971.
10. ERȘOV, I. A. Visokomol. Soedin. Ser. A. **18**, nr. 12, 1976, p. 2706 și **19**, nr. 6, 1977; p. 1267.
11. EGOROVA, K. A. Neftehimia, **16**, nr. 5, 1976, p. 785.
12. * * * Brevet S.U.A., nr. 3., 709 884, 1972.
13. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 775 411, 1973.
14. * * * Brevet S.U.A., nr. 4 046 735, 1977.
15. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 729 471, 1973.
16. * * * Brevet Japonia 73 96 463 (cf. C. A. 81, 1974, p. 50477).
17. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 639 336, 1972.
18. JOHNSON, J. C. Antioxidants. Syntheses and Application, Ed. Noyes Data Corporation, New Jersey, 1975.
19. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 723 428, 1973.
20. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 887 516, 1975
21. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 763 093, 1973.
22. * * * Brevet S.U.A., nr. 3 700 666, 1972.
23. * * * Brevet S.U.A., nr. 3709883, 1972.
24. * * * Brevet S.U.A., nr. 3706740, 1972.
25. * * * Brevet S.U.A., nr. 3867337, 1975.
26. * * * Brevet Japonia, nr. 6902566 (cf. C.A., 71, 1969, p. 82152).
27. * * * Brevet R.F.G., nr. 2155453, 1972.
28. * * * Brevet Japonia, nr. 7427594 (cf. C.A. 82, p. 74311).
29. * * * Brevet R.F.G., nr. 2164635, 1972.
30. * * * Brevet S.U.A., nr. 3567724, 1971.
31. * * * Brevet S.U.A., nr. 4042562, 1977
32. * * * Brevet S.U.A., nr. 3538092, 1970.
33. * * * Brevet R.F.G. nr. 2025566, 1971.
34. * * * Brevet R.F.G., nr. 2036404, 1971
35. * * * Brevet S.U.A., nr. 3694440, 1972.
36. * * * Brevet S.U.A., nr. 3763094, 1973.
37. * * * Brevet S.U.A., nr. 3531483, 1970.
38. * * * Brevet S.U.A., nr. 3644277, 1972.
39. * * * Brevet S.U.A., nr. 3867358, 1975.
40. * * * Brevet R.F.G., nr. 2445307, 1975.
41. * * * Brevet S.U.A., nr. 3075979, 1963.
42. * * * Brevet R.F.G., nr. 2413798, 1975.
43. * * * Brevet S.U.A., nr. 3862053, 1975.

Intrat în redacție: 15.IX.1982

NICOLAE BĂRBULESCU
CONSTANTIN BORNAZ
EMILIA BĂRBULESCU
OLGA CUZA
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DINU ZĂVOIANU

Derivați 1,2,3,4-tetrahidro-5-H-pirido[4,3-b]-indolici

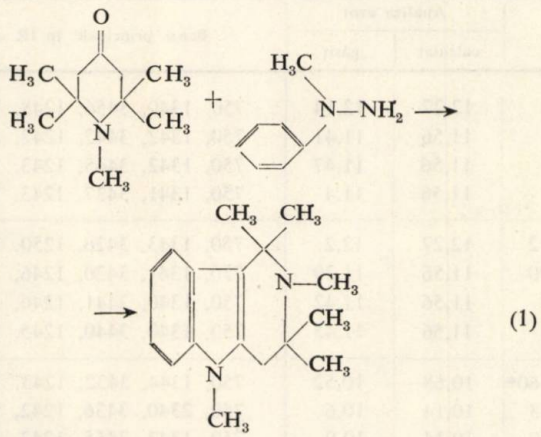
C.Z. 547.751

Au fost sintetizați noi derivați 1,2,3,4-tetrahidro-5-H-pirido- [4,3-b] indolici substituiți în poziția 2 cu terț-butil,- izo-butil-, sau benzil- și nucleul indolic fie nesubstituit, fie substituit cu radicali metil în pozițiile 6,7, sau 8, prin condensarea 1-terț-butil-, 1-izobutil-, sau 1-benzil-4-piperidonelor cu clorhidrații de fenilhidrazină sau tolilhidrazină. Compușii obținuți au fost caracterizați prin punctele de topire, analizele elementare de azot și prin spectrele în IR și RMN.

The authors synthesized some new 1,2,3,4-tetrahydro-5-H-pyrido [4,3-b] indoles substituted in position 2 by tert-buthyl-, iso-buthyl-, or benzyl- and in the indole nucleus whether unsubstitued or substituted with methyl radicals in positions, 6,7 or 8, by the reaction of 1-tert-buthyl-, 1-iso-buthyl- or 1-benzyl-4-piperidones with the phenylhydrazine or tolylhydrazine chlorhydrates. The compounds obtained were characterized by the melting points, the N elementary analyses, and by the IR and NMR spectra.

Были получены новые 1,2,3,4-тетрагидро-5-Н-пиридо-(4,3-b) индольные производные, замеченные в позиции 2 группировками трет-бутил, изобутил или бензил и в индольном ядре без заместителей или с метильными радикалами в позициях 6,7 или 8. Синтез осуществляется конденсацией 1-трет-бутил-, 1-изобутил-или 1-бензил-4 пиперидонов с хлоргидратами фенил-гидразина или толилгидразина. Полученные соединения характеризовались определением точки плавления, элементарным анализом на азот и ИК и ЯМР спектрами.

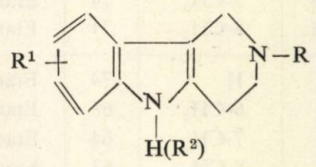
Sinteza Fischer (1886) a fost aplicată la γ-piperidone în 1924 de Robinson și Thornley [1], care au condensat 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidona cu α-metilhidrazină, obținînd derivatul 1,2,3,4-tetrahidro-5-H-pirido[4,3-b]-indolic corespunzător:



(1)

Boekelheide și Ainsworth [2] găsesc o metodă practică de sinteză a tetrahidropiridoindolilor și cercetează acțiunea curariformă a sărurilor lor cuaternare de amoniu.

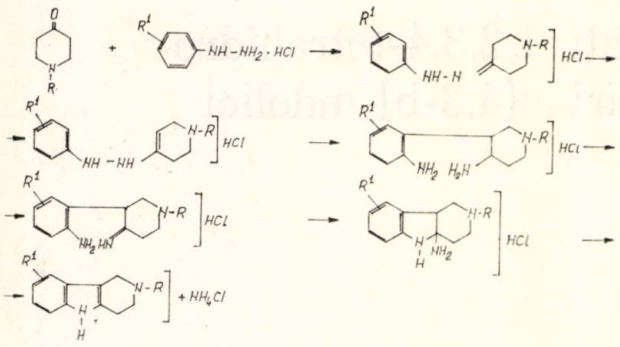
Ulterior, diverși compuși din seria 1,2,3,4-tetrahidro-5-H-pirido[4,3-b]-indolilor (2) au fost sintetizați și de alți autori, punîndu-se în evidență și interesante proprietăți fiziologice ale acestora [3—12]:



(2)

În prezenta lucrare se descriu condensările 1-*terț*-butil-4-piperidonei, 1-izobutil-4-piperidonei și 1-benzil-4-piperidonei cu fenilhidrazina și cu *o*-, *m*- și *p*-tolilhidrazine în soluție etanolică de acid clorhidric (3):

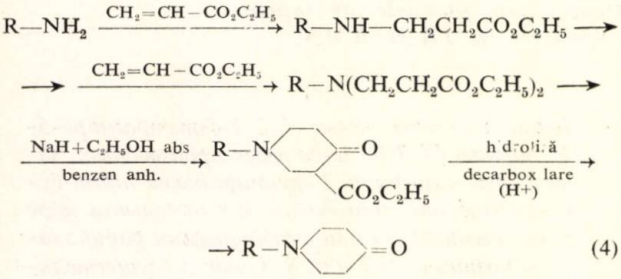
Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU, chim. OLGA CUZA, chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE și dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul politehnic — București. Facultatea de tehnologie chimică.



(3)

I_{1-4} R = *terț*-butil; R^1 = H; 6, 7 — sau 8-CH_3
II_{1-4} R = *izo*-butil; R^1 = H; 6, 7 — sau 8-CH_3
III_{1-4} R = benzil; R^1 = H, 6, 7 — sau 8-CH_3

1-*Terț*-butil-4-piperidona, 1-izobutil-4-piperidona și 1-benzil-4-piperidona au fost sintetizate prin beta-adiția R-aminelor corespunzătoare la acrilatul de etil pînă la obținerea N,N-bis-(β-carbetoxictil)-R-aminelor și condensarea Dieckmann—McElvain a acestora din urmă [10—19] (4):



(4)

În tabelul 1 sînt indicate produsele sintetizate, randamentele, punctele de topire, analizele de azot și benzile principale în IR.

Spectrele în IR ale compușilor sintetizați prezintă următoarele benzi mai importante: benzi de absorbție foarte intense ale inelului benzenic *o*-disubstituit (750 cm^{-1}), vibrația de valență de la 1 340—1 344 cm^{-1} corespunzătoare grupării aminice terțiare, benzi caracteristice grupării aminice secundare (ν_{NH}) de la 3 420—3 465 cm^{-1}, banda caracteristică vibrației de valență ν_{Carii}— N de la 1 242—1 250 cm^{-1} și banda de absorbție corespunzătoare legăturii dintre cele două cicluri pirolic și piperidinic de la 1635—1 638 cm^{-1}.

În tabelul 2 sînt consemnate principalele semnale RMN ale protonilor compușilor sintetizați substituiți în poziția 2 cu *terț*-butil și izobutil (solvent $CDCl_3$).

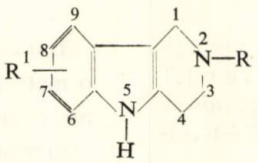
Din datele prezentate în tabelul 2 se constată că protonii aromatici H_6 și H_9 au deplasări chimice mai mari decît H_7 și H_8, ceea ce poate fi explicat prin efectul inductiv al atomului de azot din ciclul vecin.

Protonul N_5—H, în soluții de $CDCl_3$, dă un semnal sub formă de singlet larg în intervalul $\delta = 8{,}13$—8,34 p.p.m.; în soluții de DMSO—d_6 rezonanța protonului N_5—H suferă o deplasare paramagnetică apreciabilă fiind situată în domeniul $\delta = 10{,}54$—10,91 p.p.m., deplasare datorită asocierii intermoleculare $\rangle$NH . . . DMSO—d_6.

Protonii grupării metilenice izolate H—C_1—H dau naștere unui singlet în domeniul $\delta = 3{,}64$—3,67 p.p.m. Protonii grupărilor metilenice H—C_3—H și H—C_4—H dau naștere de asemenea unui singlet în domeniul $\delta = 2{,}69$—2,82 p.p.m. Forma de singlet observată experimental pentru acești protoni se datorește unor structuri în echilibru rapid, fenomen studiat într-o lucrare anterioară [10].

La produsele substituite în poziția 2 cu benzil (III_{1-4}) apar în spectrele RMN următoarele semnale principale: în intervalul $\delta_{p.p.m.} = 7{,}9$—8,2 un singlet larg produs de protonul N_5H; la $\delta_{p.p.m.} = 6{,}9$—7,6

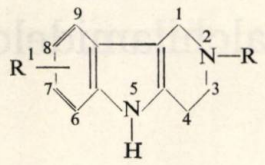
Tabelul 1



Produs	R	R^1	Rand. %	Solvent recristalizat	p.t. °C	Analiza azot		Benzi principale în IR cm^{-1}
						calculat	găsit	
I_1	*terț*-butil	H	81	Etanol diluat	145	12,27	12,14	750, 1340, 3456, 1248, 1637
I_2	*terț*-butil	6-CH_3	72	Etanol diluat	123	11,56	11,41	750, 1342, 3442, 1242, 1638
I_3	*terț*-butil	7-CH_3	74	Etanol diluat	127	11,56	11,47	750, 1342, 3445, 1243, 1637
I_4	*terț*-butil	8-CH_3	71	Etanol diluat	110	11,56	11,4	750, 1341, 3437, 1243, 1635
II_1	izo-butil	H	74	Etanol diluat	111—2	12,27	12,2	750, 1343, 342o, 1250, 1636
II_2	izo-butil	6-CH_3	68	Etanol diluat	89—90	11,56	11,39	750, 1341, 3420, 1246, 1635
II_3	izo-butil	7-CH_3	64	Etanol diluat	92—3	11,56	11,42	750, 1340, 3441, 1246, 1635
II_4	izo-butil	8-CH_3	63	Etanol diluat	81—3	11,56	11,45	750, 1340, 3440, 1245, 1637
III_1	benzil	H	85	Etanol	159—60*	10,68	10,52	750, 1344, 3432, 1243, 1638
III_2	benzil	6-CH_3	77	Etanol	132—3	10,14	10,6	750, 2340, 3436, 1242, 1637
III_3	benzil	7-CH_3	76	Etanol	138—9	10,14	10,9	750, 1342, 3465, 1242, 1637
III_4	benzil	8-CH_3	70	Etanol	127—8	10,14	10,2	750, 1342, 3458, 1245, 1635

* lit. [20] p.t. 161°C

Tabelul 2



Produs	R	R¹	$\delta_{p.p.m.}$							
			H—C_3—H	H—C_4—H	H—C_1—H	N_5—H	Protoni aromatici			
							H_6	H_7	H_8	H_9
I_1	*terț*-butil	H	2,77	2,77	3,67	8,13	7,29	6,96	6,96	7,29
I_2	*terț*-butil	6-CH_3	2,81	2,81	3,65	8,26	—	6,86	6,86	7,11
I_3	*terț*-butil	7-CH_3	2,69	2,69	3,64	8,31	7,05	—	6,76	7,18
I_4	*terț*-butil	8-CH_3	2,84	2,84	3,67	8,19	7,14	6,83	—	7,11
II_1	izo-butil	H	2,79	2,79	3,65	8,14	7,27	6,95	6,95	7,27
II_2	izo-butil	6-CH_3	2,80	2,80	3,66	8,25	—	6,86	6,86	7,12
II_3	izo-butil	7-CH_3	2,72	2,72	3,65	8,34	7,06	—	6,77	7,18
II_4	izo-butil	8-CH_3	2,82	2,82	3,67	8,23	7,15	6,84	—	7,12

multiplet reprezentînd protonii aromatici; la $\delta_{p.p.m.}$ = = 3,8—3,82 singlet produs de N—CH_2—Ph; la $\delta_{p.p.m.}$ = 3,72—3,75 singlet produs de gruparea metilenică H—C_1—H; la $\delta_{p.p.m.}$ = 2,6—3,2 multiplet datorat grupărilor metilenice H—C_3—H și H—C_4—H.

Partea experimentală

1. *1-R-4-piperidonele* (R=*terț*-butil, izobutil și benzil) au fost preparate prin adiția la acrilatul de etil a aminelor primare corespunzătoare, urmată de condensarea Dieckmann-McElvain a N,N-bis-(β-carbetoxietil)-R-aminelor respective [10—19].

1-*Terț*-butil-4-piperidona (p.f. 92—94°C/10 mm Hg; $\nu_{C=O}$ 1 715 cm^{-1}) a fost sintetizată cu un randament de 64% prin ciclizarea N,N-bis-(2-carbetoxietil)-*terț*-butilaminei în toluen anhidru în prezența etoxidului de sodiu (obținut din hidrură de sodiu și etanol absolut) și prin hidroliza și decarboxilarea cu acid clorhidric 20% a N-*terț*-butil-3-carbetoxi-4-piperidonei formată intermediar. N,N-bis-(2-carbetoxietil)-*terț*-butilamina (p.f. 126°C/0,5 mm) a fost preparată cu un randament de 27% prin adiția la acrilatul de etil a N-(2-carbetoxietil)-*terț*-butilaminei. N-(2-carbetoxietil)-*terț*-butilamina (p.f. 77°C/12 mm) a fost obținută prin adiția *terț*-butilaminei la acrilatul de etil în autoclav la 110—115°C [13—15].

1-Izobutil-4-piperidona (p.f. $_{20}$95—99°C) a fost sintetizată cu un randament de 69% prin ciclizarea N,N-bis-(2-carbetoxietil)-izobutilaminei în toluen anhidru în prezența sodiului și prin hidroliza și decarboxilarea cu acid clorhidric 20% a N-izobutil-3-carbetoxi-4-piperidonei formate intermediar. N,N,-bis-(2-carbetoxietil)-izobutilamina (b_1 129—132°C) a fost preparată cu un randament de 35% prin adiția izobutilaminei la acrilatul de etil [16—17].

1.Benzil-4-piperidona (p.f. 114—17°C/0,3 mm Hg; n_D^{25} = 1,5369) a fost sintetizată cu un randament de 70% prin ciclizarea N,N-bis-(2-carbetoxietil)-benzilaminei în benzen anhidru în prezență de amidură de sodiu și prin hidroliza și decarboxilarea cu acid clorhidric 20% a intermediarului N-benzil-3-carbetoxi-4-piperidona. N,N- bis-(2-carbetoxietil)-benzilamina (p.f. 145—8°C/0,05 mm Hg; n_D^{20} = 1,4932) a fost obținută cu un randament de 95% prin adiția benzilaminei la acrilatul de etil în etanol absolut [18, 19].

2. *1,2,3,4-Tetrahidro-5-H-pirido[4,3-b]-indolii* au fost sintetizați prin reacția a 0,05 moli 1-R-4-piperidonei cu 0,05 moli clorhidrat de fenilhidrazină sau tolilhidrazină în 120 ml soluție etanolică 8—10% de acid clorhidric. După refluxarea timp de 3 ore a amestecului de reacție s-a îndepărtat prin distilare majoritatea etanolului, iar reziduul s-a dizolvat în 30—40 ml apă. S-a alcalinizat cu o soluție concentrată de carbonat de sodiu sau potasiu și s-au precipitat 1,2,3,4-tetrahidro-5-H-pirido[4,3-b]-indolii corespunzători. Recristalizarea acestora s-a făcut din etanol sau etanol diluat. În tabelul 1 sînt date randamentele și unele caracteristici fizice ale produselor sintetizate.

În concluzie, s-au sintetizat noi derivați de tip 2-R-6,7 sau 8 metil-1-2,3,4-tetrahidro-5-H-pirido[4,3-b] indolici, în care R este *terț*-butil, izo-butil sau benzil, prin condensarea 1-*terț*-butil, 1-izobutil sau 1-benzil-4-piperidonelor cu clorhidrații de fenilhidrazină sau tolilhidrazină. Compușii obținuți au fost caracterizați prin punctele de topire, analizele elementare de azot și prin spectrele în IR și RMN.

Bibliografie

1. ROBINSON, R. și THORNLEY, S., J. Chem. Soc. **125**, 1924, p. 2169.
2. BOEKELHEIDE, V. și AINSWORTH, C., J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 2132.
3. COOK, A. H. și REED, K. J., J. Chem. Soc. 1945, p. 399.
4. HÖRLEIN, U., Chem. Ber., **87**, 1954, p. 463.
5. ROSNATI, V. și PALAZZO, G., Gazz. Chim. Ital. **84**, 1954, p. 644.
6. KUCEREVA, N. F. și KOCETKOV, N. K., J. Obscei Him., **26**, 1956, p. 3149.
7. SUNAGAWA, G. și SATO, Y., Yakugaku Zasshi, **82**, 1962, p. 408; C. A. **58**, 1963, p. 6773d.
8. HAHN, W. E., BARTNIK, R. și ZAWADSKA, H., Lotz Tow. Nauk Wydz. III. Acta Chim., **11**, 1966, p. 83; C. A. **66**, 1967, p. 759215b.
9. CATTANACH, C. J., COHEN, A., HEATH-BROWN, B., J. Chem. Soc., C. 1968, p. 1235.
10. BĂRBULESCU, N., BORNAZ, C. și GREFF, C., Rev. Chim. (București), **22**, 1971, p. 269.
11. BĂRBULESCU, N., BORNAZ, C., GREFF, C. și COCU, F., Rev. Chim. (București), **23**, 1972, p. 527.
12. BĂRBULESCU, N. și GREFF, C., Rev. Chim. (București) **17**, 1966, p. 202.
13. ROBINSON, R. J. și THOMAS, J. M., J. Am. Chem. Soc. **3**, 1965, p. 2270.
14. FANKHAUSER, R., GROB, C. A. și KRASNOBAJEW, V., Helv. Chim. Acta, **49**, 1966, p. 690.
15. ALBERT, M. F., BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), **27**, 1976, p. 279.
16. ZIERING, A., BERGER, L., HEINEMAN, S. D., J. Org. Chem., **12**, 1947, p. 894.
17. ASANO, M. și TOMITA, K., J. Pharm. Soc. Japan, **68**, 1948, p. 221.
18. GROB, C. A. și BRENNEISEN, P., Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 1184.
19. ELPERN, B., WETTERAU, W., CARABATEAS, P. și GRUMBACH, L., J. Am. Chem. Soc. **80**, 1958, p. 4916.
20. BUU-HOÏ, N. P., ROUSSEL, O. și JACQUIGNON, P., J. Chem. Soc. 1964, p. 708.

Intrat în redacție: 9.XII.1982

701

RODICA STOICA
MARTIN VINCZE
LORANT DARADICS
EWALD MAURER
VICTORIȚA BURGHELEA
CORNELIA PÎRLOG

Aspecte privind structura N-polioxietilenalchilamidelor. II

C.Z. 678.675

Studiile efectuate, cu ajutorul cromatografiei în strat subțire combinată cu spectroscopia IR, au confirmat structura asemănătoare a N-polioxietilenalchilamidelor obținute atît prin polietoxilarea amidelor cît și prin polietoxilarea alchilolamidelor, produse care în lucrări anterioare au fost caracterizate prin alte tehnici analitice. Se prezintă și unele aspecte ale mecanismelor de reacție.

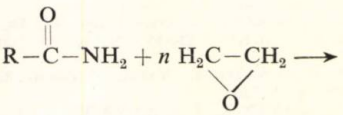
Studies by preparative thin layer chromatography combined with IR-spectroscopy confirmed that both ways of synthesis, namely N-polyoxyethylation of amides or N-polyoxyethylation of alcanolamides lead to the same structure. These products were characterized in previous works by other methods. Some aspects concerning the reaction mechanism are presented, too.

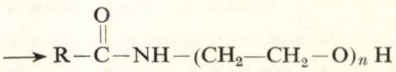
Изучение с помощью тонкослойной хроматографии и ИК спектроскопии подвердило одинаковую структуру И-полиоксиэтилен-алкиламидов, полученных полиэтоксилированием как амидов, так и алкилоламидов. Эти же соединения в предыдущих работах анализировались другими различными способами. Излагаются некоторые аспекты механизмов реакции.

N-polioxietilenalchilamidele $R-CO-NH\ (CH_2-CH_2O)_nH$ obținute prin condensarea alchilamidelor sau alchilmonoetanolamidelor cu un număr variabil de moli de oxid de etilenă sînt substanțe tensioactive neionice cu proprietăți superficial active variate și ca urmare cu proprietăți de utilizare în domenii variate.

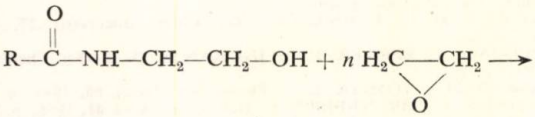
În cercetările efectuate [1] s-au sintetizat N-polioxietilenstearamide pe două căi și anume prin:

—reacția stearamidei cu oxid de etilenă în cataliză bazică:

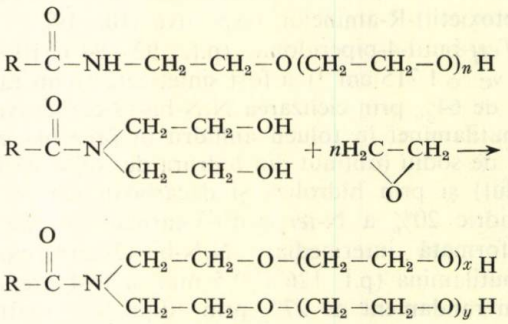




— reacția monoetanolamidei stearice sau dietanolamidei stearice cu oxid de etilenă tot în cataliză bazică:



Dr. chim. RODICA STOICA, ing. MARTIN VINCZE, ing. LORANT DARADICS, ing. EWALD MAURER, ing. VICTORIȚA BURGHELEA și ing. CORNELIA PÎRLOG, ICECHIM — București.



$x + y = n$

Literatura de specialitate [2—11] se ocupă în principal de sinteza produselor neionice de tip N-polioxietilenalchilamide și mai puțin de elucidarea structurii produselor corelat cu complexitatea reacțiilor care au loc în timpul sintezei.

În această lucrare se prezintă rezultatele analitice obținute prin intermediul unor metode de separare pe schimbători de ioni, cromatografie în strat subțire calitativă și preparativă, spectroscopie în IR și interpretarea acestora în vederea elucidării structurii compușilor din amestecul de reacție.

Partea experimentală

S-au sintetizat N-polioxietilenstearamide cu un conținut mediu de 7 moli oxid de etilenă pornind de la componenta hidrofobă stearamidă și cu 6 moli oxid de etilenă pornind de la componenta hidrofobă

stearmonoetanolamidă, cele două produse putînd fi considerate identice din punctul de vedere al gradului de polietoxilare.

Materiile prime utilizate în sinteză au fost:

— acid stearic:
  — indice de aciditate = 198 mg KOH/g;
  — indice de saponificare = 202 mg KOH/g;
  — indice de iod = 5,2 gI_2/100 g produs;
— monoetanolamină: — puritate 98%;
  — amoniac % min. 99,8;
— oxid de etilenă:
  — puritate 98,5%;
  — umiditate 0,05%;
  — aciditate 0,02% exprimată ca acid acetic.

Sinteza stearamidei s-a realizat prin reacţia acidului stearic cu amoniac la temperatura de 190—200°C, presiune atmosferică, catalizator acid acetic.

Sinteza monoetanolamidei stearice s-a realizat prin reacţia acidului stearic cu monoetanolamina la 160—170°C, presiune atmosferică.

N-polietoxilarea stearamidei şi stearmonoetanolaminei s-a realizat în cataliză bazică, la temperatura de 140—150°C şi la presiune de 4 kgf/cm².

Caracterizarea celor două produse sintetizate s-a făcut prin: spectroscopie în IR, determinarea conţinutului în polietilenglicoli, cromatografie în strat subţire.

— Spectrogramele în IR s-au realizat pe un aparat Bye Unicam 200, produsul fiind depus în film uniform pe pastilă de bromură de potasiu.

— Determinarea conţinutului în polietilenglicoli s-a făcut printr-o metodă clasică în domeniul substanţelor tensioactive neionice şi anume dizolvarea produsului în acetat de etil, urmată de extracţia polietilenglicolilor cu o soluţie saturată de clorură de sodiu, urmată de extracţia cu cloroform a polietilenglicolilor din soluţia salină. În final soluţia de acetat de etil conţine numai produsul principal (amidă polietoxilată) iar soluţia de cloroform conţine polietilenglicolii.

— Cromatografia în strat subţire pentru separarea componenţilor în vederea analizării lor (se extrage fiecare spot de pe plăci cromatografice preparative) s-a realizat utilizînd ca suport: Kieselgel G, eluent compus din 85 părţi cloroform şi 15 părţi metanol, developant reactiv Dragendorff.

Rezultate şi discuţii

Determinările analitice s-au făcut în paralel pentru cele două produse şi ca urmare şi discutarea lor se va face în paralel.

Din analiza spectrogramelor în IR ale monoetanolamidei stearice polietoxilate cu 6 moli oxid de etilenă şi stearamidei polietoxilate cu 7 moli oxid de etilenă se constată identitatea benzilor de absorbţie caracteristice, şi anume:

— banda caracteristică vibraţiilor C=O din amide la 1 650 cm^{-1};

— banda de amidă II la 1 540—1 550 cm^{-1} atribuită amidelor secundare;

— banda caracteristică vibraţiilor C=O din esteri la 1 340— 1740 cm^{-1};

Din această identitate a spectrelor rezultă că:

— amida primară (stearamida) se transformă în cursul sintezei în amidă secundară;

— ca urmare a condiţiilor de reacţie, în cursul sintezei apar grupări funcţionale esterice (benzile caracteristice pentru esteri lipsesc din spectrogramele în IR ale materiilor prime).

Monoetanolamida stearică şi stearamida au fost supuse extracţiei cu solvenţi în vederea separării polietilenglicolilor. Extractele amidice şi extractele de polietilenglicoli, provenite de la separarea celor două produse, libere de solvenţi, au fost separate în componenţi prin cromatografie preparativă.

Spoturile componentelor au fost extrase de pe placa cromatografică, pentru fiecare s-a făcut spectrograma în IR.

Din analizarea comparativă a spectrelor în IR se constată că: indiferent de materia primă supusă polietoxilării (monoetanolamidă stearică sau stearamidă) se obţin produse cu aceeaşi structură şi anume:

1) două tipuri de produse polietoxilate:

a) *amide polietoxilate* (Compusul notat cu 1 din cromatograma redată în figura 1 prezintă benzile caracteristice unei amide secundare polietoxilate şi anume:

— bandă caracteristică grupărilor eterice la 1 100 cm^{-1};

— C=O din amide la 1 650 cm^{-1};

— bandă amidă II la 1 550 cm^{-1}).

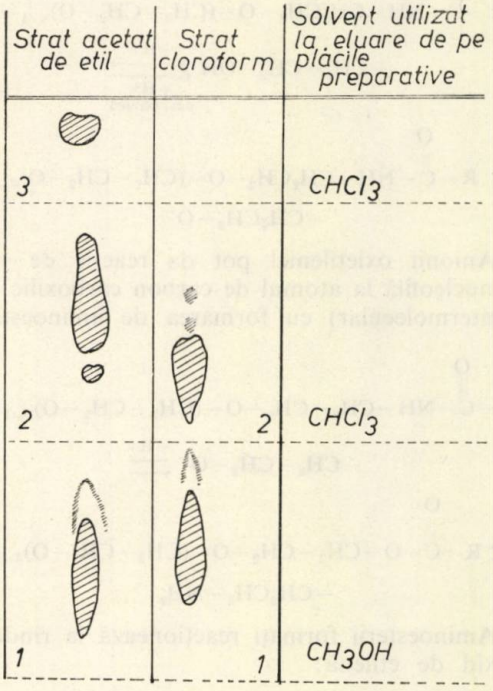


Fig. 1. Cromatograma produselor separate cu acetat de etil şi cloroform.

b) *esteramine polietoxilate.* (Spectrograma compușilor 2 și 3 din cromatograma extractului de acetat de etil, prezintă caracteristicile unui ester de acid gras cu grad mic de polietoxilare, respectiv banda caracteristică esterilor la 1730—1740 cm^{-1}).

2) două tipuri de polietilenglicoli:

a) *polietilenglicoli cu azot în moleculă* (Compusul nr. 1 din cromatograma extractului cloroformic prezintă benzi de absorbție corespunzătoare aminelor secundare: 1 190 cm^{-1} atribuită vibrației de valență C—N din amine secundare și 3 400 cm^{-1}, vibrație atribuită legăturii N—H din amine secundare).

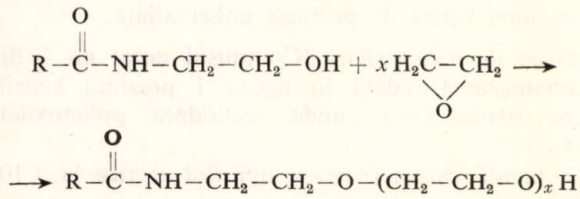
b) *polietilenglicoli* (Compusul nr. 2 din cromatograma extrasului cloroformic prezintă în spectrul în IR aspectul unui polietilenglicol cu benzi caracteristice pentru grupările eterice la 1 100 cm^{-1} și cele pentru OH).

Concluzii

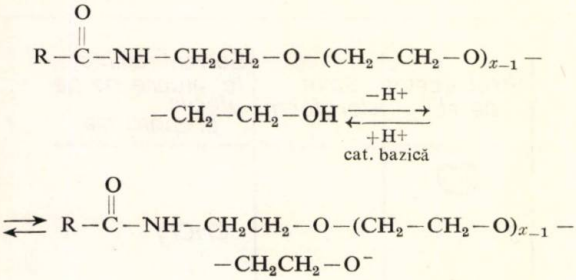
În urma determinărilor efectuate rezultă următoarea desfășurare a reacțiilor care au loc în procesul de polietoxilare a amidelor în cataliză bazică:

Pentru monoetanolamide

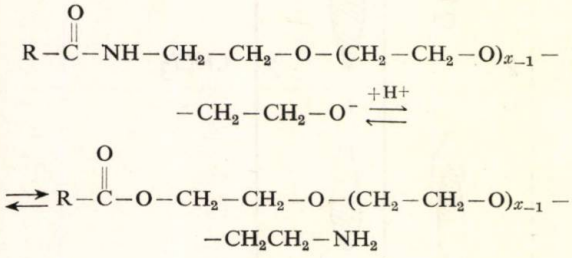
— Reacția principală de polietoxilare a monoetanolamidei:



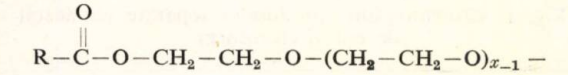
— În masa de reacție partea reactivă este întotdeauna un anion oxietilenic, datorită prezenței catalizatorului bazic:

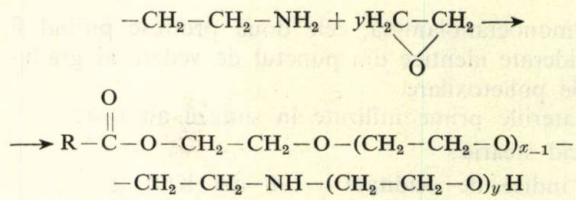


— Anionii oxietilenici pot da reacție de substituție nucleofilă la atomul de carbon carboxilic (intra sau intermolecular) cu formarea de aminoesteri:

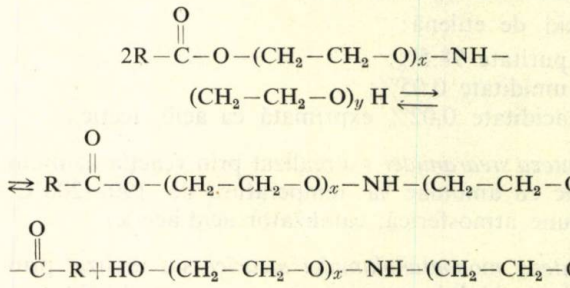


— Aminoesterii formați reacționează la rîndul lor cu oxid de etilenă:

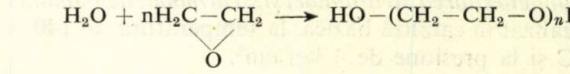




— Datorită condițiilor de reacție (temperatură relativ ridicată și cataliză bazică) aminoesterii polietoxilați se disproporționează:

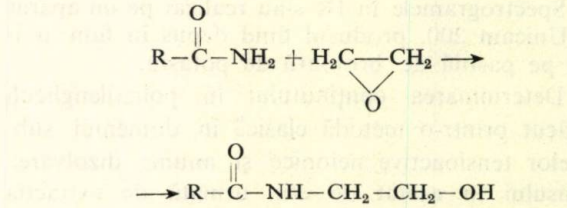


— Datorită urmelor de apă existente în sisteme, se formează polietilenglicoli:



Pentru amide primare :

În prima etapă, amida primară reacționează cu un mol de oxid de etilenă:



iar în continuare reacțiile se desfășoară ca în cazul monoetanolamidelor.

Acest mod de desfășurare a reacțiilor explică apariția compușilor secundari cu conținut de azot în moleculă. Astfel se poate justifica faptul că aceste produse au o termostabilitate scăzută (asemănătoare aminelor polietoxilate) în comparație produsele tensioactive neionogene pe bază de alcooli grași polietoxilați, alchilfenoli polietoxilați și chiar acizi grași polietoxilați.

Bibliografie

1. ANASTASIU, ST., STOICA, R., ALBRECHT, B., MAURER, E., BURGHELEA, V și .SPIRIDON, A., Rev. Chim. **26**, nr. 5, 1975, p. 367.
2. ANASTASIU, ST. și JELESCU, E., Detergenți și alți agenți de suprafață, Ed. tehnică, București, 1957.
3. * * * Brevet S.U.A., nr. 781549, 1957.
4. KARNAUKH, A. M. LOMINSKI, L. I., MIHAILINKO, G. I. și KOSHCEVNICOVA, I. M., Ukr. Nauchnii Issled. Ukled.i.maslojirovaia prom. **3**, 1963, p. 63.
5. * * * Brevet S.U.A., nr. 3040075, 1962.
6. KARNAUKH, A. M., și MIHAILINKO, G. I., Maslo Jirov. Prom. **6**, 1962, p. 28.
7. HEMBROUGH, G. R., Chem. Prod., **20**, 1957, p. 288.
8. HEMBROUGH, G. R., Chem. Prod., **20**, 1957, p. 331.
9. ARNAUDIS, J., Parf. Cosmet. Savons, **4**, 1961, p. 238.
10. SCHICK, J., Nonionic Surfactans, Marcel Dekker, INC,. New York, 1967, p. 143.
11. SCHÖNFELDT, N., Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H., Stuttgart, 1976, p. 28.

Intrat în redacție: 20.I.1983

GHEORGHE MIHĂILĂ
CONSTANTIN LUCA
DOINA DRANGA
NECULAI BÎLBĂ
ELENA IONESCU

Obținerea ciclohexanolului din ciclohexenă*

C.Z. 547.593.211

S-a studiat obținerea ciclohexanolului prin reacția de adiție a apei la ciclohexenă, în prezența acidului sulfuric drept catalizator. Se prezintă influența temperaturii, a timpului de reacție și a concentrației acidului sulfuric asupra randamentului în ciclohexanol. S-a stabilit că randamentul maxim în ciclohexanol, 56%, se obține la temperatura de 60°C, timp de reacție de 30 min., concentrația acidului sulfuric de 67% și raport molar, apă/ciclohexenă, de 15:1. Pe baza rezultatelor obținute, s-a elaborat, la scară de laborator, fluxul tehnologic al procesului de obținere a ciclohexanolului din ciclohexenă.

The obtaining of cyclohexanole by the reaction of addition of water to cycloxene was studied in the presence of sulphuric acid, used as catalyst. The influence of temperature, reaction time and sulphuric acid concentration on the cyclohexanole yield is evidentiated. The maximum yield of cyclohenanole, 56%, is obtained at 60°C, a reaction time of 30 minutes, sulphuric acid concentration of 67% and a water to cyclohexene ratio of 15: 1. Based on the results abtained, the flow sheet of the process for manuacturing cyclohexanole from cyclohexene was elaborated.

Было изучено получение циклогексанола реакцией присоединения воды к циклогексену в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Описывается влияние температуры, продолжительности реакции и концентрации серной кислоты на выход циклогенксанола. Было установлено, что максимальный выход циклогексанала, 56%, достигается при 60 °C за 30 мин, при концентрации серной кислоты 67% и молярном соотношении вода: циклогексен, равном 15|1. На основе полученных результатов разрабатывался технологический поток процесса в лабораторном масштабе.

Obținerea ciclohexanolului din ciclohexenă se poate realiza prin oxidare sau prin adiție de apă.

Oxidarea ciclohexenei în prezența a numeroși catalizatori lichizi sau solizi, în fază lichidă sau în fază de vapori, duce la acid adipic, ciclohexanonă, ciclohexanol, oxid de ciclohexenă și multe alte produse. Obișnuit, ciclohexanolul apare ca produs secundar al reacției de oxidare, ajungînd pînă la o concentrație de maximum 10—11% în amestecul final [1]. Creșterea randamentului în ciclohexanol ar fi posibilă numai prin utilizarea unor catalizatori cu o foarte mare selectivitate. Întrucît prin oxidare, alături de ciclohexanol, se obțin și numeroase alte produse, separarea produsului principal de reacție prezintă importante dificultăți tehnologice.

Adiția apei la ciclohexenă, în prezența unor catalizatori puternic acizi, duce numai la ciclohexanol cu randamente apreciabile. Astfel, utilizarea acidului sulfuric [2—5] drept catalizator, în funcție de condițiile de reacție, a condus la randamente cuprinse între 20 și 56%, a acidului *p*-metilbenzensulfonic [6], la randamente de aproximativ 30%, iar a acidului trifluormetansulfonic [7], la randamente de pînă la 90%. În afara catalizatorilor amintiți, au mai fost cercetate și alte sisteme catalitice, ca: bioxid de sulf lichid și trifluorură de bor [8], cationiți cu grupări sulfonice [9] și site moleculare zeolitice (H-ZSM-5, NaY și mordenit dealuminizat) [10].

În lucrare, se studiază condițiile optime de desfășurare a reacției de adiție a apei, în prezența acidului sulfuric, cu formare de ciclohexanol. Cercetările au drept scop valorificarea eficientă a ciclohexenei de pe Platforma chimică-Săvinești, în vederea sporirii bazei de materii prime pentru fibre poliamidice.

*Lucrare prezentată la cel de-al V-lea Simpozion tehnico-științific, Săvinești, 11—12 noiembrie 1982.

Dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, dr. chim. CONSTANTIN LUCA, chim. DOINA DRANGA și dr. chim. NECULAI BÎLBĂ, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. Ing. ELENA IONESCU, Centrul de cercetări pentru fibre chimice — Săvinești.

Partea experimentală

Adiția apei la ciclohexenă, în prezența acidului sulfuric, s-a efectuat la temperaturi cuprinse între 30 și 80°C, timpi de reacție de 10—120 min și concentrații ale acidului sulfuric de 50—75%, în curent de argon. Hidroliza sulfatului acid de ciclohexil, rezultat de la etapa de adiție, s-a făcut utilizînd cantități diferite de apă, ce corespund la rapoarte molare, apă/ciclohexenă, de la 5:1 pînă la 25:1. De exemplu, pentru o determinare s-au folosit în etapa de adiție 65 g ciclohexenă și 188,5 g H_2SO_4 de 67%. Produsul astfel obținut s-a diluat cu apă distilată pînă la raportul molar, apă/ciclohexenă, dorit, formîndu-se două straturi, care s-au separat cu ajutorul unei pîlnii de separare. Stratul organic obținut s-a supus distilării în curent de argon. La temperatura de 82°C s-a separat ciclohexena netransformată, iar apoi, pînă la aproximativ 125°C, vaporii de apă au antrenat ciclohexanolul; acesta fiind nemiscibil cu apa, după condensare, s-au format două straturi, stratul superior de ciclohexanol și stratul inferior de apă. După separarea straturilor, ciclohexanolul obținut s-a supus purificării prin distilare fracționată. S-a utilizat ciclohexenă tehnică, provenită de la Combinatul de fibre sintetice Săvinești, care a fost purificată prin fracționare, în atmosferă de argon. Acidul sulfuric folosit a fost chimic pur. Puritatea ciclohexenei și a ciclohexanolului obținut s-a verificat refractometric, folosind un refractometru Abbé și prin cromatografie în fază gazoasă, utilizînd un aparat Chromatron GCHF-18.3 Totodată, puritatea ciclohexenei s-a verificat și prin dozarea dublei legături după metoda lui Kaufman și Baltes [11].

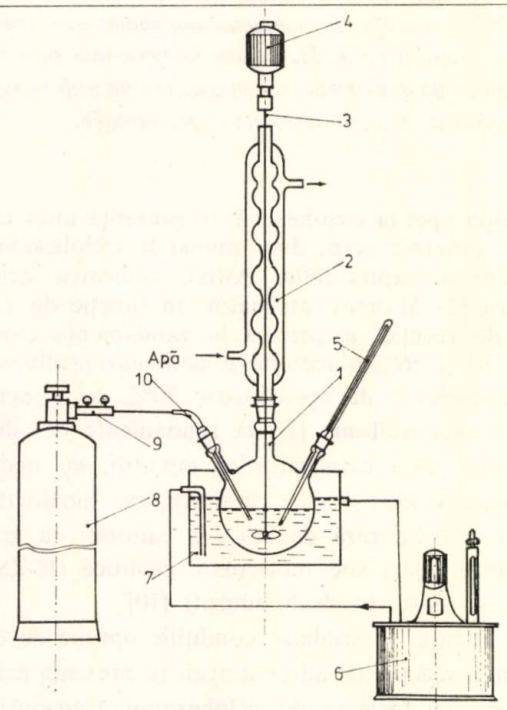


Fig. 1. Instalație cu agitare mecanică:
1 — balon cu trei gîturi; *2* — refrigerent ascendent; *3* — agitator cu elice; *4* — motor electric; *5* — termometru; *6* — termostat; *7* — baie de apă; *8* — tub cu argon comprimat; *9* — reductor de presiune; *10* — capilară cu șlif.

Avînd în vedere că la un anumit raport, ciclohexenă/acid sulfuric, sistemul devine bifazic, reacția s-a condus într-o instalație ce permite realizarea unei foarte bune amestecări (fig. 1).

Rezultate și discuții

Reacția de adiție a apei la ciclohexenă, în prezența acidului sulfuric, are loc în două etape: mai întîi se formează un produs de adiție și apoi are loc hidroliza acestuia cu formare de ciclohexanol. Rezultatele experimentale obținute în urma cercetării acestei reacții, în condițiile specificate, sînt prezentate în figurile 2, 3 și 4.

În figura 2 este prezentată influența timpului de adiție a acidului sulfuric la ciclohexenă asupra randamentului în ciclohexanol, la temperatura de 60°C și concentrația acidului sulfuric de 67%.

Figura 2 arată că, odată cu creșterea timpului de reacție de la 10 pînă la 120 min, în etapa de adiție,

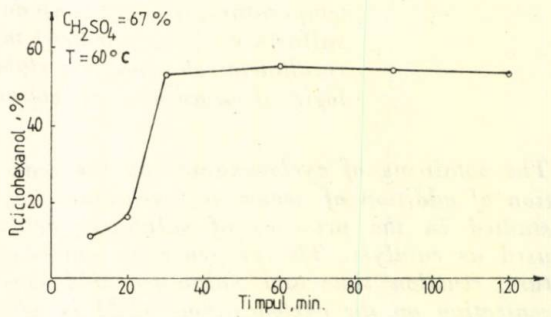


Fig. 2. Variația randamentului în ciclohexanol în funcție de timpul de reacție.

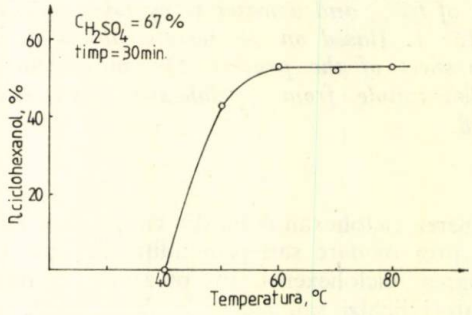


Fig. 3. Variația randamentului în ciclohexanol în funcție de temperatură.

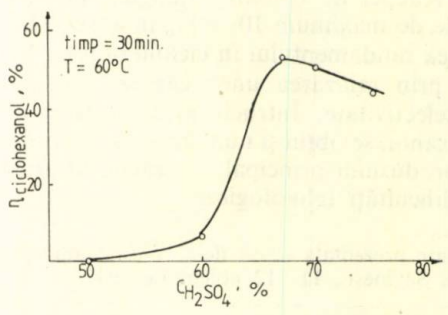


Fig. 4. Variația randamentului în ciclohexanol în funcție de concentrația acidului sulfuric.

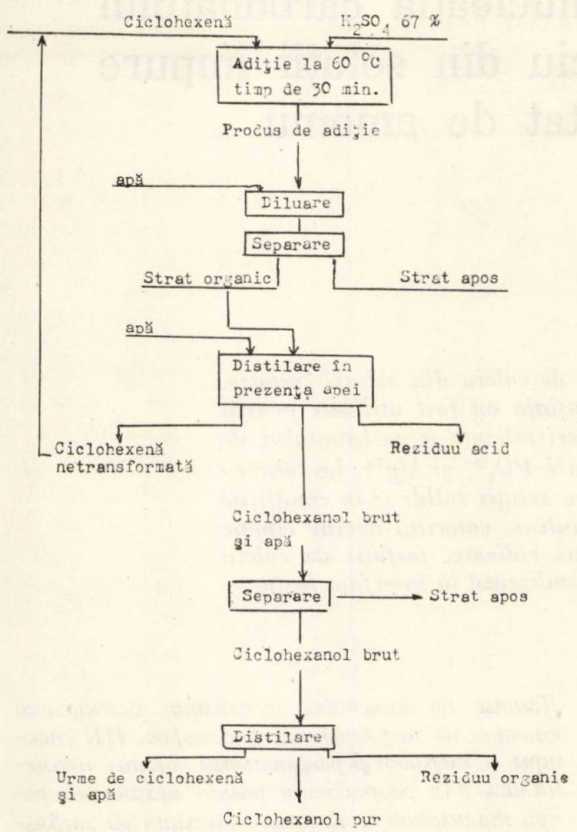


Fig. 5. Fluxul tehnologic al procesului de obţinere a ciclohexanolului prin adiţie de apă la ciclohexenă

Tabelul 1

INFLUENŢA RAPORTULUI MOLAR APĂ/CICLOHEXENĂ ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN CICLOHEXANOL

Nr. det.	Raportul molar apă/ciclohexenă	Randamentul, %	Indicele de refracţie al ciclohexanolului, n_D^{20}
1	5	34,2	1,4652
2	10	40,6	1,4650
3	15	55,6	1,4650
4	20	56,0	1,4651
5	25	56,1	1,4651

randamentul în ciclohexanol creşte de la 11,36%, atinge un maxim la 54%, după care rămîne aproximativ constant.

Influenţa temperaturii de reacţie asupra randamentului în ciclohexanol, menţinînd constante concentraţia acidului sulfuric (67%) şi timpul de reacţie (30 min), este prezentată în figura 3. După cum se vede din figură, pînă la temperatura de 40°C reacţia nu are loc; apoi, randamentul în ciclohexanol creşte treptat, atingînd un maxim la temperatura de aproximativ 60°C, după care rămîne aproximativ constant. Dacă se măreşte timpul de reacţie la o oră, în condiţiile arătate, randamentul în ciclohexanol variază după o curbă asemănătoare, atingînd un maxim de 56% la aceeaşi temperatură, după care scade treptat.

Pentru cercetarea influenţei concentraţiei acidului sulfuric asupra randamentului în ciclohexanol, s-a făcut o serie de determinări la temperatura de 60°C şi timp de reacţie de 30 min, modificînd concentraţia acidului. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 4.

Examinînd diagrama din figura 4, se constată că la concentraţii ale acidului sulfuric de pînă la 50%, reacţia de adiţie nu are loc; la o concentraţie a acidului sulfuric de 67%, randamentul în ciclohexanol atinge un maxim, aproximativ 56%, după care descreşte.

O deosebită importanţă asupra randamentului în ciclohexanol are cantitatea de apă utilizată în reacţia de hidroliză a produsului de adiţie. Pentru a vedea influenţa cantităţii de apă asupra hidrolizei sulfatului acid de ciclohexil, s-a lucrat la rapoarte molare apă/ciclohexenă de la 5:1 pînă la 25:1, folosind pentru reacţia de adiţie aceeaşi cantitate de ciclohexenă (65 g) şi de soluţie de acid sulfuric de 67% (188,5 g), la temperatura de 60°C şi timpul de adiţie de 30 min. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Din valorile prezentate în tabelul 1, se constată că randamentul în ciclohexanol creşte odată cu creşterea raportului molar apă/ciclohexenă, atingînd valoarea de 55,6% la valoarea acestuia de 15:1, după care rămîne aproximativ constant. Creşterea randamentului în continuare pînă la 56,1%, odată cu creşterea raportului molar apă/ciclohexenă de la 15:1 la 25:1, este nesemnificativă; de aceea, în determinările ulterioare s-a lucrat în etapa de hidroliză utilizînd cantităţi de apă corespunzătoare raportului molar, apă/ciclohexenă de 15:1.

Pe baza determinărilor efectuate, s-a elaborat fluxul tehnologic al procesului de obţinere a ciclohexanolului prin adiţia apei la ciclohexenă, în prezenţa acidului sulfuric (fig. 5).

Concluzii

Studiul adiţiei apei la ciclohexenă, în prezenţa acidului sulfuric drept catalizator, a condus la următoarele concluzii:

1. Reacţia de adiţie se desfăşoară cu randamente ridicate în ciclohexanol, de 56%, la temperatura de 60°C, timp de reacţie de 30 min şi concentraţia acidului sulfuric de 67%.

2. Randamentul în ciclohexanol este mult influenţat de raportul molar apă/ciclohexenă utilizat în etapa de hidroliză a sulfatului acid de ciclohexil, valoarea optimă a acestuia fiind de 15:1.

3. S-a stabilit, la scară de laborator, fluxul tehnologic al procesului de obţinere a ciclohexanolului prin adiţia apei la ciclohexenă, în prezenţa acidului sulfuric.

Bibliografie

1. JULLIEN, J. şi VERDIER, C., Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 591.
2. FRIESE, H., Berichte, **64**, 1931, p. 2108.
3. GREENE, R. B., Brevet S.U.A., 2504517, 1950.
4. KENSABURO, I. şi KYOSUKE, SH., Brevet japonez, 6913939, 1969.
5. WILLY, K. C. şi VINCENT, N., J. Amer. Chem. Soc., **99**, 1977, p. 7233.
6. SATOSCHI, M. şi KAZUHISA, M., Brevet japonez, 6816125, 1968.
7. ROBERTS, R. M. G., J. Chem. Soc., Perkin Trans., **2**, 1976, p. 1183.
8. WOODBRIDGE, J. E., Brevet S.U.A., 2617834, 1952.
9. WAKAMATSU, SH. şi HOSAKA SH., Brevet japonez, 6926656, 1969.
10. PLANK, CH. J., ROSINSKI, Ed. şi RERR, G. T., Brevet S.U.A., 4011278, 1976.
11. HOUBEN — WEYL, „Metodî organiceskoi khimii", **2**, Izdatel'stvo „Himia", Moskva, 1967, p. 291.

Intrat în redacţie: 25.XII. 1982

MIHAELA MOCIOI
MIHAELA STERIO
LAURENŢIU FILIPESCU

Heteronucleaţia carbonatului de calciu din soluţii impure de azotat de amoniu

C.Z. 661.525 : 546. 41'264

Datele cineticii nucleaţiei carbonatului de calciu din soluţii impure, spectrele IR şi analiza termică diferenţială au fost utilizate pentru formularea unui nou mecanism de recristalizare a carbonatului de calciu din soluţii impure, conţinînd ionii PO_4^{3-} şi Mg^{2+}. La concentraţii mici, impurităţile sînt înglobate ca soluţii solide şi în condiţiile unei puternice deformări a reţelei cristaline, vateritul devine cinetic stabil şi recristalizează. La concentraţii ridicate, fosfaţii de calciu şi magneziu nuclează şi calcitul recristalizează la interfaţa fosfat — soluţie.

The kinetic data of the calcium carbonate nucleation in impure solutions, the IR spectra and the differential thermal analysis were used to formulate a new mechanism of recrystallization of calcium carbonate from impure solutions containing PO_4^{3-} and Mg^{2+} ions. At low concentrations the impurities are included as solid solutions and under the conditions of a strong deformation of the crystalline network, the veterite becomes kinetic, stable and it recrystallizes. At high concentrations, the calcium and magnezium phosphates nucleate and the calcite recrystallyzes at the phosphate solution interface.

Данные по кинетике нуклеации углекислого кальция из загрязненных растворов, ИК спектры и термодифференциальный анализ применялись для разработки нового механизма рекристализации углекислого кальция из загрязненных растворов, содержащих ионы PO_4^{3-} и Mg^{2+}. При низких концентрациях, примеси оклюдированы в виде твердых растворов и при сильнсй деформации кристаллической решетки ватерит становится кинетически стабильным и рекристаллизуется. При повышенных концентрациях фосфаты кальция и магния нуклеируют и кальцит рекристаллизуется на межфазной поверхности фосфат — раствор.

Procesul de precipitare a carbonatului de calciu din soluţii apoase decurge în două etape succesive: prima — formarea unui precipitat amorf la amestecarea reactanţilor şi cea de-a doua — recristalizarea uneia dintre varietăţile cristalografice ale carbonatului de calciu sau a unor amestecuri ale acestora. Viteza celei de-a doua etape este determinată de o serie de factori controlabili (temperatură, suprasaturaţia, *p*H-ul soluţiei etc.), precum şi de o serie de factori necontrolabili (agitarea, natura şi concentraţia impurităţilor etc).

Studiul precipitării carbonatului de calciu din soluţiile de azotat de amoniu a arătat că în prezenţa ionilor de PO_4^{3-} şi, respectiv, PO_4^{3-} şi Mg^{2+} are loc stabilizarea relativă a vateritului, una dintre formele cristalografice metastabile ale carbonatului de calciu [1].

Corelarea nesatisfăcătoare a rezultatelor privind raportul dintre compoziţia amestecului de faze solide precipitate şi concentraţia impurităţilor poate fi atribuită, în egală măsură, atît factorilor necontrolabili care intervin în procesul de precipitare, cît şi mecanismului după care se desfăşoară procesul în prezenţa impurităţilor [2].

În general, se admite că impurităţile acţionează printr-un mecanism de adsorbţie la suprafaţa clusterilor sau a cristalelor, modificînd fie viteza de nucleaţie, fie viteza de creştere [3]. În acest caz, compoziţia amestecului de faze solide precipitate este rezultatul sensibilităţii vitezelor de formare a varietăţilor cristalografice la acţiunea impurităţilor. Totuşi, la precipitarea carbonatului de calciu în prezenţa PO_4^{3-} şi, respectiv PO_4^{3-} şi Mg^{2+}, formarea fazelor metastabile este rezultatul deformării structurii cristaline a calcitului de către impurităţile incluse în reţeaua cristalină, ca soluţii solide sau amestecuri de soluţii solide [2]. Dacă acesta este mecanismul de stabilizare a vateritului, atunci conţinutul de vaterit în amestecul de faze precipitat ar trebui să crească proporţional cu concentraţia impurităţilor sau, cel puţin, să existe o concentraţie maximă a vateritului la creşterea excesivă a concentraţiei impurităţii. Această particularitate a procesului a fost observată experimental numai la concentraţii mici ale impurităţii.

Ing. MIHAELA MOCIOI, ing. MIHAELA STERIO şi dr. ing. LAURENŢIU FILIPESCU, Institutul politehnic — Bucureşti. Facultatea de tehnologie chimică.

În această lucrare este propus un nou mecanism de recristalizare a carbonatului de calciu amorf bazat pe heteronucleația calcitului la interfața soluție — impuritate.

1. Mecanismul heteronucleației calcitului

Spectrele în IR ale probelor de carbonat de calciu precipitate în prezență de PO_4^{3-} și Mg^{2+} au pus în evidență mecanismul de recristalizare a vateritului. În principiu, este vorba despre înglobarea impurităților în rețeaua calcitului sub forma unei soluții solide [1,2]. La creșterea concentrației impurității înglobate, rețeaua calcitului se deformează și peste un anumit prag de deformație este posibilă recristalizarea vateritului, formă cristalografică cu un grad redus de simetrie a rețelei cristaline. În sprijinul acestei ipoteze vin datele asupra constantelor rețelelor cristaline ale carbonatului de calciu și ale fosfaților de calciu și magneziu (apropiate ca valoare), precum și rezultatele experimentale privind creșterea epitaxială a hidroxiapatitei pe suport de calcit [1—3]. Această ipoteză presupune cristalizarea vateritului sau a unui precipitat cu concentrația maximă în vaterit la orice concentrație a impurității mai mari de pragul de deformare a rețelei cristaline. Atunci cînd concentrația impurității depășește o anumită limită, rezultatele experimentale nu verifică mecanismul implicat în stabilizarea relativă a vateritului, deși gradul de înglobare a impurității în precipitat nu se modifică.

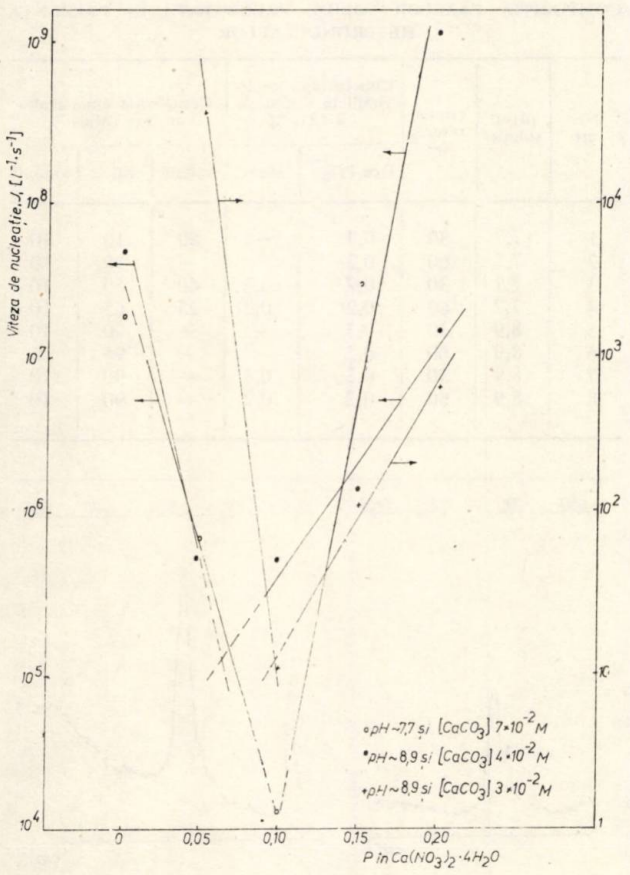


Fig. 1. Cinetica nucleației carbonatului de calciu.

Explicarea acestei comportări a sistemului necesită detalierea unui mecanism preferențial de înglobare a impurităților în cristalele de carbonat de calciu la concentrații mari, diferit de cel care controlează procesul la concentrații mici de impurități.

Întrucît fosfații de calciu și fosfații de magneziu au solubilitatea cuprinsă între 10^{-3} și 10^{-6} mol/l, experimentele efectuate [1, 2] au fost realizate în condițiile suprasaturării soluției cu aceste săruri. La suprasaturații mici, în absența fazei solide sau a clusterilor fazei solide, impuritățile sînt uniform distribuite în masa precipitatului amorf, înainte de etapa de recristalizare. La concentrații mari ale impurităților, în soluțiile suprasaturate ale impurităților, se formează asociații de molecule sub și peste dimensiunea critică. În timpul recristalizării carbonatului de calciu, particulele de fosfați joacă rolul de heteronuclee. Distribuția impurităților în masa amorfă a precipitatului nu mai este uniformă și, astfel, în funcție de cantitatea de impuritate disponibilă (heteronucleele sînt particule stabile) pentru a fi înglobată în rețeaua cristalină, precipitatul amorf se transformă numai parțial în vaterit, sau transformarea în calcit este totală. Acest mecanism se sprijină pe datele de cinetică a nucleației omogene, prezentate în figura 1 [4]. Așa cum se observă din această figură, viteza nucleației carbonatului de calciu scade odată cu creșterea concentrației impurității pînă la valoarea 0,05—0,10% [exprimată sub formă de conținut de fosfor în $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$], explicabilă prin adsorbția impurității la suprafața clusterilor și blocarea creșterii acestora, și apoi crește la concentrații mai mari ale impurității.

Minimul prezentat de dependența viteză de nucleație — concentrația impurității poate fi atribuit nucleației fosfatului de calciu și, deci, reducerii cantității de impuritate disponibilă, la suprafața clusterilor de carbonat de calciu.

Pe de altă parte, în prezența interfeței fosfat-soluție, la suprasaturații egale, nucleația eterogenă decurge cu o viteză mai mare decît nucleația omogenă, fapt evidențiat de figura 1. Luînd în considerație apropierea parametrilor rețelelor cristaline ale hidroxiapatitei și calcitului, este normal ca rezultatul heteronucleației să fie creșterea ponderii calcitului în amestecul de faze solide precipitate sau cristalizarea exclusivă a calcitului.

2. Partea experimentală

Una dintre căile de testare a valabilității mecanismului propus constă în precipitarea carbonatului de calciu în prezența heteroparticulelor (fosfat de calciu și fosfat de magneziu), a căror cristalizare în soluția de azotat de calciu a fost indusă în prealabil, determinarea compoziției amestecului de faze și compararea acesteia cu cea a amestecurilor obținute în absența heteroparticulelor.

În acest scop, au fost efectuate două serii de experimente în condițiile stabilite anterior [1, 2].

În prima serie, soluțiile de azotat de calciu în azotat de amoniu 60% conținînd ionii PO_4^{3-} și, respectiv, PO_4^{3-} și Mg^{2+}, în concentrațiile care au determinat obținerea amestecurilor cu concentrația maximă în vaterit, au fost tratate cu o soluție de

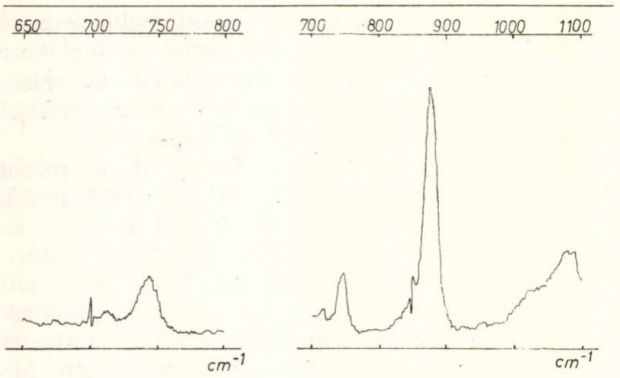


Fig. 2. Spectrul în IR al probei 2 din tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA AMESTECULUI DE FAZE SOLIDE PRECIPITATE ÎN ABSENȚA HETERONUCLEAȚIEI

Nr. crt.	*p*H-ul soluției	Temperatura, °C	Concentrația impurității % în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$,		Compoziția amestecului de faze solide, %		
			P ca PO_4^{3-}	Mg^{2+}	vaterit	calcit	argonit
1	7,7	30	0,3	—	90	—	10
2	7,7	60	0,2	—	80	10	10
3	7,7	30	0,2	0,2	85	5	10
4	7,7	60	0,2	0,2	25	65	10
5	8,9	30	0,3	—	90	5	5
6	8,9	60	0,3	—	0	95	5
7	8,9	30	0,3	0,3	45	45	10
8	8,9	60	0,2	0,2	70	20	10

carbonat de amoniu în azotat de amoniu 60%. Timpul de staționare a soluției de azotat de calciu după dozarea impurităților a fost de ordinul minutelor. Acest timp este insuficient pentru agregarea particulelor de fosfați din soluțiile lor suprasaturate, înainte de precipitarea carbonatului de calciu. Reproductibilitatea rezultatelor a fost mulțumitoare, obținîndu-se amestecuri de faze, al căror conținut în vaterit a variat în aceleași limite, ca în experimentele preliminare [1, 2].

A doua serie de experimente a fost efectuată în condiții identice cu prima, cu excepția timpului de staționare a soluției de azotat de calciu după dozarea impurităților. Astfel, pentru a permite cristalizarea fosfaților de calciu și magneziu, probele au fost menținute la temperatura de lucru timp de 60—70 h, și apoi carbonatul de calciu a fost precipitat în prezența interfeței fosfat — soluție.

Analiza semicantitativă a fazelor solide a fost efectuată pe baza spectrelor în IR. Paralel, analiza termică diferențială a fost utilizată pentru compararea proprietăților precipitatelor obținute în cele două categorii de experimente.

3. Rezultate experimentale

Compoziția probelor cu conținut maxim de vaterit, selectate în urma precipitării rapide a carbonatului de calciu imediat după introducerea impurităților în soluția de azotat de calciu, este prezentată în tabelul 1. În tabelul 2 este prezentată compoziția amestecurilor precipitate în aceleași condiții de concentrație și temperatură, după agregarea fosfaților de calciu și magneziu timp de 60—70 h.

Comparînd rezultatele din tabelele 1 și 2 (probele purtînd același număr de ordine au fost precipitate în aceleași condiții experimentale [1, 2, 4]) este ușor de observat creșterea conținutului de calcit și reducerea ponderii, sau lipsa vateritului în amestecurile heteronucleate. Ținînd seamă că gradul de înglobare a impurităților este același în probele paralele și că mecanismul deformării rețelei calcitului se realizează prin recristalizarea soluțiilor solide — fosfat — carbonat din precipitatul amorf, rezultă că mecanismul prezentat, conform căruia cantitatea de impuritate disponibilă pentru formarea soluției solide se reduce prin nucleația indusă a impurităților, urmată de heteronucleația calcitului, la interfața impuritate — soluție, este justificat de datele experimentale. Ponderea acestui mecanism în procesul de formare a varietăților cristalografice ale carbonatului de calciu trebuie evaluată în funcție de efectul temperaturii și al *p*H-ului asupra vitezei și gradului de agregare a fosfaților de calciu și de magneziu din soluțiile lor suprasaturate.

Se poate constata din tabelele prezentate că *p*H-ul soluției prezintă o importanță majoră asupra compoziției amestecului de faze solide. Ridicarea *p*H-ului favorizează agregarea fosfaților de calciu și magneziu sub o suprasaturație mai mare, datorită reducerii solubilității acestor combinații în mediu alcalin. La $pH = 8,9$, indiferent de concentrația impurității (probele 5, 7, 8 din ambele tabele), vateritul nu apare în precipitatul separat. La *p*H scăzut (7, 7), procesul

Tabelul 2

COMPOZIȚIA FAZELOR SOLIDE PRECIPITATE ÎN PREZENȚA HETERONUCLEELOR

Nr. crt.	*p*H-ul soluției	Temperatura, °C	Concentrația impurității în $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, %		Compoziția amestecului de faze solide %		
			P ca PO_4^{3-}	Mg^{2+}	vaterit	calcit	argonit
1	7,7	30	0,3	—	80	10	10
2	7,7	60	0,2	—	—	90	10
3	7,7	30	0,2	0,2	40	50	10
4	7,7	60	0,2	0,2	25	65	10
5	8,9	30	0,3	—	—	90	10
6	8,9	60	0,3	—	—	95	5
7	8,9	30	0,3	0,3	—	90	10
8	8,9	60	0,2	0,2	—	90	10

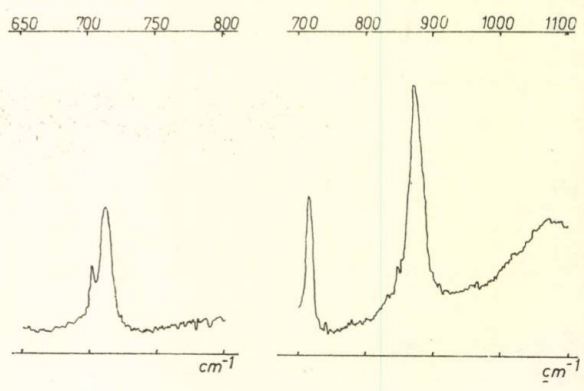


Fig. 3. Spectrul în IR al probei 2 din tabelul 2.

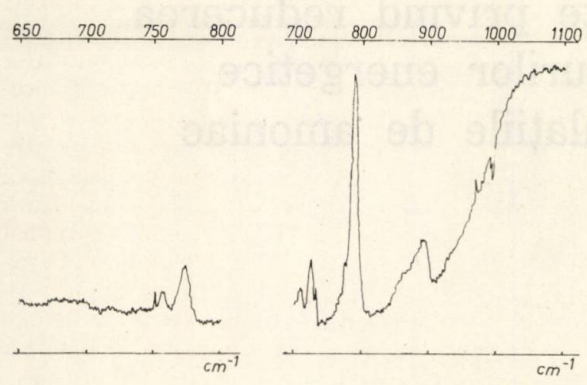


Fig. 4. Spectrul în IR al probei 8 din tabelul 1.

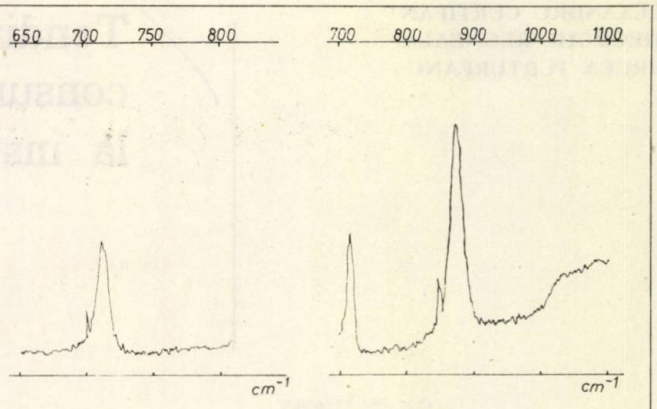


Fig. 5. Spectrul în IR al probei 8 din tabelul 2.

Tabelul 3

TEMPERATURA DE DESCOMPUNERE A CARBONATULUI DE CALCIU ÎN PROBELE PRECIPITATE ÎN PREZENȚA PO_4^{3-} ȘI Mg^{2+}

Nr. crt.	Proba	Temperatura de descompunere, °C
1	Calcit pur	855
2	Aragonit pur	855
3	Vaterit pur	880
4	Proba 1 (tabelul 1)	920
5	Proba 1 (tabelul 2)	910
6	Proba 3 (tabelul 1)	910
7	Proba 3 (tabelul 2)	890

de separare a heteronucleelor din soluțiile lor suprasaturate este favorizat de creșterea temperaturii și, ca urmare, heteronucleația calcitului are o pondere însemnată numai la temperatura ridicată (probele 1 și 2 din ambele tabele). Totuși, creșterea solubilității soluțiilor solide conținînd PO_4^{3-} și Mg^{2+}, la ridicarea temperaturii și creșterea gradului de înglobare a impurității ca soluție solidă, determină recristalizarea unui amestec cu conținut ridicat în vaterit, chiar după o perioadă îndelungată de agregarea heteroparticulelor (probele 4 din ambele tabele).

Pentru exemplificare, în figurile 2—5 sînt prezentate spectrele în IR ale probelor perechi, 2 și 8, din tabelele 1 și 2.

Deformarea rețelei cristaline, respectiv modificarea structurii calcitului în soluțiile solide fosfat—carbonat, poate fi sesizată și prin analiză termică diferențială.

Deși transformările de fază aragonit—calcit, vaterit—calcit sînt însoțite de efecte termice sensibile, datorită existenței unei zone largi de metastabilitate, termogramele nu evidențiază aceste transformări decît atunci cînd probele prezintă o anumită structură [5].

Termogramele probelor pure de aragonit și vaterit, preparate după metodele expuse în [6], nu prezintă efecte termice caracteristice transformărilor în calcit, însă, așa cum rezultă din tabelul 3, vateritul pur se descompune la o temperatură superioară calcitului și aragonitului.

Probele precipitate în prezența PO_4^{3-} și Mg^{2+} (numerele 4 și 6 în tabelul 3) prezintă puncte de transformare net superioare punctelor de descompunere a componenților puri, fapt care demonstrează modificarea structurii cristaline la formarea soluțiilor solide fosfat—carbonat. Scăderea cu 10—20°C a punctelor de descompunere a probelor heteronucleate (numerele 5 și 7 în tabelul 3), este justificată de creșterea conținutului de calcit în aceste probe și micșorarea gradului de perturbare a rețelei cristaline, datorită reducerii cantității de impuritate înglobată ca soluție solidă.

Deși mai puțin sensibilă în acest caz, analiza termică diferențială conduce la concluzii care, coroborate cu rezultatele spectroscopiei în IR, justifică mecanismul propus pentru recristalizarea carbonatului de calciu în prezența impurităților.

Cunoașterea acestui mecanism poate fi decisivă în selecționarea condițiilor de lucru în vederea obținerii unei anumite forme cristalografice a carbonatului de calciu sau a unui amestec bogat în forma dorită.

4. Concluzii

Pe baza cineticii nucleației carbonatului de calciu din soluții de azotat de calciu impurificate cu PO_4^{3-} și Mg^{2+}, a spectrelor în IR și a analizei termice diferențiale a amestecurilor de faze solide precipitate, a fost formulat un nou mecanism privind recristalizarea formelor cristalografice ale carbonatului de calciu.

La concentrații mici ale impurităților, acestea sînt înglobate în rețeaua calcitului sub formă de soluții solide. Creșterea concentrației impurităților înglobate deformează rețeaua cristalină peste o anumită limită și determină recristalizarea vateritului.

La concentrații mari ale impurităților, acestea nucleză înainte de recristalizarea carbonatului de calciu, astfel încît cantitatea de impurități disponibilă în soluție este insuficientă pentru deformarea rețelei calcitului, iar heteronucleația la interfața fosfat—soluție favorizează recristalizarea rapidă a calcitului.

Bibliografie

1. FILIPESCU, L., MERCHEȘ, M., MEGHEA, A., MOCIOI, M., COSTEA, I. și TODAN, L. Rev. Chimie, 32, 1981, p. 247.
2. FILIPESCU, L., MEGHEA, A. și MOCIOI, M., J. Cryst. Growth 1983 (în curs de apariție).
3. DAVEY, R. J. The 8th International Symposium on Industrial Crystallization Papers, Budapest, September 1981.
4. FILIPESCU, L., CREȚU, M., MOCIOI, M. și ZAHARIA, A., Rev. Chimie 32, 1981, p. 347.
5. TODOR, D. N., Analiza termică a minereurilor, Ed. tehnică, București, 1972.
6. DEDEK, J., Le carbonate de chaux, Lauvain, 1966.

Intrat în redacție: 24.II.1983

ALEXANDRU CURTIFAN
GHEORGHE REGNEALĂ
MIRCEA TURTUREANU

Tendințe privind reducerea consumurilor energetice la instalațiile de amoniac

C.Z. 661.53:620.9

Lucrarea prezintă principalele direcții în care sînt orientate eforturile conjugate ale cercetătorilor și proiectanților, pe plan mondial, în vederea reducerii consumurilor energetice la fabricarea industrială a amoniacului. Se trec în revistă pierderile energetice care intervin la o instalație convențională de fabricare a amoniacului, precum și cîteva din posibilitățile de diminuare a acestor pierderi.

The main trends in the activity of the research workers and designers worldwide, directed towards the reduction of the energetic consumption at the commercial manufacturing of ammonia are presented. The energetic wastes in a conventional ammonia plant are reviewed along with the possibilities of diminishing them.

В работе представлены главные направления на которых сосредоточены усилия исследователей и проектантов во всем мире для снижения энергетических расходов на промышленном производстве аммиака. Делается обзор энергетических потерь конвенциональной установки и возможностей уменьшения этих потерь.

Producerea îngrășămintelor cu azot, de care depinde creșterea producției agricole și, în special, a producției de cereale, necesită o cantitate considerabilă de energie.

Cantitatea cea mai mare de energie este consumată pentru producerea amoniacului, care de altfel constituie materia primă de bază la fabricarea îngrășămintelor cu azot.

Aproximativ 85% din producția mondială de amoniac (estimată la 108 mil. t substanță activă, la nivelul anului 1982) se utilizează pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot. Această producție se realizează în prezent, în proporție de 80%, prin reformarea cu abur a hidrocarburilor ușoare, restul obținîndu-se din hidrocarburi superioare (nafta), cărbune și alte surse.

În țara noastră, întreaga producție de amoniac se realizează din gaze naturale.

Pornind de la randamente termice globale avînd valori sub 20%, corespunzătoare unor consumuri energetice de 75 GJ/t NH_3, printr-o evoluție spectaculoasă, s-a ajuns în anii '50 la un consum de 54—56 GJ/t NH_3 și la un randament termic de circa 30%.

În anii '60 a avut loc o adevărată revoluție în concepția instalațiilor de fabricare a amoniacului, prin apariția unităților de mare capacitate, într-o singură linie de fabricație, avînd un grad avansat de recuperare energetică. Consumul energetic specific a scăzut la 36—38 GJ/t NH_3, corespunzînd unui randament energetic de circa 50% [8].

Ca urmare a creșterii rapide a costurilor materiilor prime pentru fabricarea amoniacului, în anii care au urmat crizei energetice din 1973, s-au făcut eforturi considerabile atît pentru creșterea eficienței energetice a tehnologiilor existente, cît și pentru dezvoltarea de noi tehnologii cu consumuri energetice reduse.

Principalele direcții spre care s-au îndreptat aceste eforturi, sînt următoarele:

— îmbunătățiri tehnologice la faza de reformare, în vederea unei recuperări mai eficiente a căldurii gazelor de proces și a gazelor arse;

— realizarea de catalizatori de înaltă eficiență și activitate pentru reformarea primară, care să permită funcționarea la temperaturi mai scăzute și la un raport abur / metan mai mic;

— introducerea fazei de saturare a gazului natural de proces cu condens de proces netratat, în vederea reducerii consumului de abur;

— eliminarea fazelor de preîncălzire a aerului de proces și a gazului natural de combustie, cu utilizarea căldurii disponibile la preîncălzirea aerului de combustie, a gazului natural de proces etc.;

— reducerea temperaturii gazelor arse de la reformarea primară;

— realizarea de catalizatori de înaltă eficiență, pentru conversia selectivă a CO la CO_2, în vederea diminuării consumului de hidrogen la faza de metanizare, concomitent cu funcționarea la temperaturi mai scăzute și la un raport abur/gaz mai redus;

Ing. ALEXANDRU CURTIFAN, ing. GHEORGHE REGNEALĂ și ing. MIRCEA TURTUREANU, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industrie chimică—București.

— realizarea de catalizatori de metanizare care să lucreze la temperaturi mai scăzute, inclusiv folosirea treptei de supermetanizare;

— elaborarea de noi procedee pentru eliminarea bioxidului de carbon cu consumuri energetice mai reduse;

— realizarea de catalizatori perfecționați pentru sinteza amoniacului care să permită funcționarea la temperaturi și presiuni mai scăzute;

— recuperarea hidrogenului din gazele de purje, în vederea creșterii gradului de utilizare a acestora;

— introducerea procedeului de separare a amoniacului din gazul de sinteză prin absorbție în apă, urmată de distilarea apei amoniacale.

În cele ce urmează sînt prezentate sintetic aceste aspecte.

Cea mai mare cantitate de energie care intră în instalația de amoniac se introduce prin reformerul primar cu gazul natural de proces și de combustie.

Căldura gazelor de proces și a gazelor arse trebuie să fie recuperată, la un grad avansat pentru a se obține o înaltă eficiență energetică, evident, corelată cu celelalte secțiuni ale instalației.

O analiză termodinamică detaliată, efectuată asupra reformerului primar, demonstrează că arderea combustibilului în acest utilaj este cea mai ineficientă operație în producerea amoniacului. În această secțiune se acumulează cea mai mare parte (55%) din totalul pierderilor de energie ce intervin la o fabrică convențională de amoniac (tabelul 1) [8].

Tabelul 1

PIERDERI ENERGETICE LA O INSTALAȚIE DE AMONIAC BAZATĂ PE REFORMAREA CATALITICĂ CU ABUR A GAZULUI NATURAL

Nr. crt.	Localizarea pierderii de energie	Energie pierdută Gj/t NH_3	Energie pierdută din totalul de pierderi, %
1	Preîncălzirea și reformarea primară (cu recuperarea căldurii gazelor de ardere și generare de abur într-un cazan auxiliar prin arderea gazului natural)	10,17	55
2	Compresorul de aer, reformerul secundar și cazanele recuperatoare de căldură de după reformerul secundar	2,55	13,7
3	Conversia CO de înaltă și joasă temperatură și metanarea	0,54	3,1
4	Purificarea gazului de CO_2	1,09	6,1
5	Compresia și sinteza	1,55	8,4
6	Refrigerarea gazului în vederea separării amoniacului	0,12	0 8
7	Sistemul de abur	1,55	8,4
8	Pierderi generale	0,84	4,5
	TOTAL	18,41	100,0

În procesul de reformare cu abur a gazului natural, au loc următoarele reacții principale:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 + \Delta H_1 \quad (1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 + \Delta H_2 \quad (2)$$

unde

$$\Delta H_1 \text{ la } 25°C = 9{,}2 \text{ MJ/Nm}^3CH_4$$

$$\Delta H_2 \text{ la } 25°C = 1{,}84 \text{ MJ/Nm}^3CO$$

Cantitatea de căldură teoretic necesară fazei de reformare primară și secundară [luînd în calcul un grad de conversie pentru reacția (1) de 100% și pentru reacția (2) de 35%, precum și căldura de combustie a metanului ars în reformerul secundar de circa 2,9 GJ/t NH_3)] este de aproximativ 2,1 GJ/t NH_3.

Considerînd că într-o instalație convențională sarcina termică a zonei de radiație a cuptorului de reformare este de aproximativ 6,3 GJ/t NH_3 este evident că se introduce cu circa 4,2 GJ/t NH_3 mai multă căldură, decît este teoretic necesar [6] [1].

Această căldură este conținută sub formă de căldură sensibilă în gazul care iese din reformerul secundar la o temperatură atît de ridicată încît ar putea fi utilizată pentru reformarea primară a unei părți din gazul natural, rezultînd astfel o reducere a necesarului de gaz de combustie.

O astfel de schemă a fost propusă de firma Montedison în care apare cel de-al treilea reformer amplasat pe circuitul gazelor la ieșirea din reformerul secundar.

O schemă similară a fost propusă de firma Kellogg, în care apare un al doilea reformer primar,în paralel, care utilizează în locul căldurii eliberate prin arderea gazului natural de combustie, căldura gazului de sinteză la ieșire din reformerul secundar.

O atenție deosebită a fost acordată realizării de catalizatori de înaltă eficiență și activitate, pentru reformarea primară a gazului natural, care să permită funcționarea la temperaturi mai scăzute și la un raport abur / metan mai mic.

Prin reducerea raportului abur / carbon la reformarea primară a gazului natural, de la valoarea de 3,5—4, utilizată în prezent, la 2,5—3, se pot obține economii importante de energie. [13].

În figura 1 este prezentată grafic economia netă de combustibil care poate fi realizată prin micșorarea raportului abur / carbon pentru următoarele condiții de referință:

— producția de amoniac se menține constantă;

— focurile la arzătoarele reformerului primar se reglează astfel încît conținutul în CH_4 la ieșirea din reformerul secundar să fie de 0,3%, raportat la gaz uscat;

— nu este prevăzută instalație de recuperare a hidrogenului din gazele de purjă;

— secțiunea de spălare CO_2 nu necesită decît căldura disponibilă din gazul de proces de după convertorul de CO de joasă temperatură.

O reducere a consumului de abur de proces poate fi obținută și prin utilizarea condensului de proces netratat la saturarea gazului natural înainte de reformare. În instalațiile convenționale, condensul de proces este stripat în vederea îndepărtării amoniacului dizolvat, după care este utilizat fie în circuitul

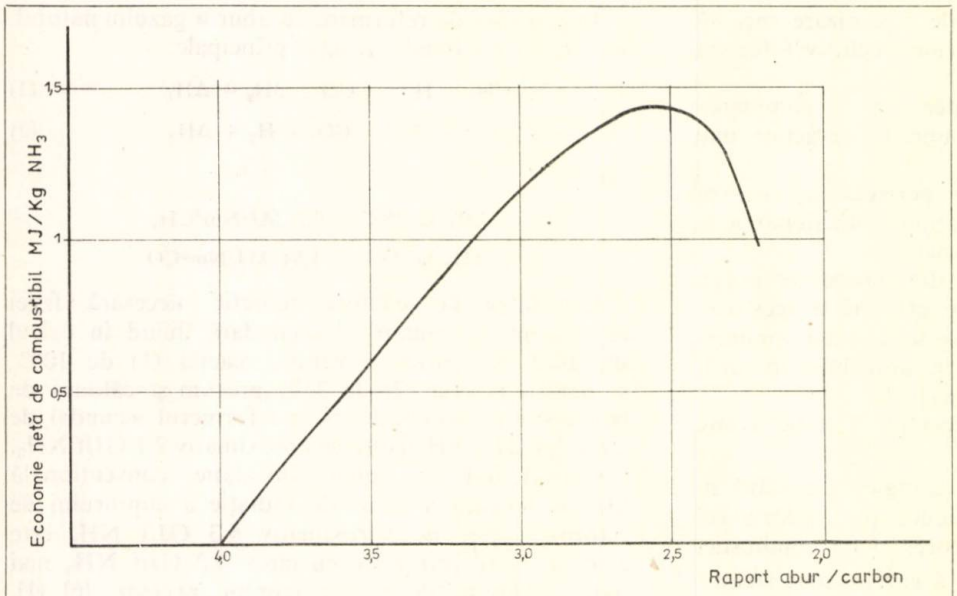


Fig. 1 Efectul raportului abur/carbon asupra consumului de energie.

apei demineralizate, fie în cel al apei de răcire, în unele cazuri fiind chiar trimis la canal [3].

Studiile termodinamice au arătat că preîncălzirea aerului de proces şi a gazului natural de combustie este ineficientă şi, în consecinţă, poate fi eliminată fără urmări importante asupra procesului tehnologic, în timp ce o preîncălzire mai avansată a aerului de combustie, pînă la aproximativ 350°C are efecte mult mai importante asupra eficienţei energetice globale [3].

Aceasta presupune, însă, înlocuirea arzătoarelor convenţionale cu arzătoare cu pereţi radianţi, care lucrează foarte bine la această temperatură.

Se impune, de asemenea, un aranjament special al arzătoarelor în zona de radiaţie, astfel încît să se obţină profilele dorite de temperatură pentru tuburile de reformare.

O cantitate considerabilă de căldură se pierde cu gazele arse de la reformerul primar, care sînt evacuate în atmosferă la temperaturi care ating uneori valori de 230—250°C.

Reducerea cu numai 25°C a temperaturii gazelor arse evacuate la coş este echivalentă cu o creştere a randamentului cuptorului cu circa 1% (utilizînd un exces de aer de 15% şi avînd pierderi de căldură în zona de radiaţie de 2%), ceea ce înseamnă un cîştig de peste 500 MJ/t NH_3 [8].

Un alt domeniu în care au fost dirijate preocupările cercetătorilor este conversia catalitică a CO la CO_2, la care cantitatea de abur necesară pentru o conversie eficace este superioară raportului abur/carbon minim necesar în faza de reformare primară [2].

Utilizarea unor catalizatori de conversie a CO care să permită o micşorare a raportului abur/C este importantă prin economia de energie pe care o determină.

În legătură cu conversia CO la un raport abur/C mai scăzut, trebuie avut în vedere şi riscul formării de hidrocarburi şi metanol [4].

În instalaţiile convenţionale, conţinutul de CO şi CO_2 în gazul de sinteză este limitat la 5—10 p.p.m. prin utilizarea unui catalizator de metanizare funcţionînd la 320—340°C.

Prin realizarea unor catalizatori de metanizare activi la temperaturi mai coborîte (circa 250°C), se pot obţine economii energetice importante.

În cazul sintezei amoniacului la presiuni coborîte (sub 100 bari) este necesară o purificare mai avansată a gazului de sinteză de oxizi de carbon (maximum 1 p.p.m.), condiţie impusă de noul catalizator de sinteză, activ la temperaturi mai coborîte, utilizat în astfel de scheme.

Un asemenea grad avansat de purificare se poate realiza prin introducerea unei trepte suplimentare de metanizare, numită supermetanizare, care utilizează catalizatori deosebit de activi în comparaţie cu cei convenţionali.

Conform literaturii de specialitate, astfel de catalizatori au fost deja realizaţi de către firmele Topsoe şi ICI.

O contribuţie considerabilă la creşterea eficienţei fabricării amoniacului o are şi adoptarea unor scheme moderne de spălare a CO_2.

Există practic două categorii fundamental diferite de procedee, care asigură o eliminare economică şi eficientă a CO_2 conţinut în gazul de sinteză:

a) procedee utilizînd solvenţi organici, stabili termic şi chimic, cu o înaltă selectivitate pentru CO_2. Aceşti solvenţi reţin bioxidul de carbon numai prin dizolvare, de aceea procedeele se numesc de absorbţie fizică;

b) procedee utilizînd aşa-numiţii solvenţi chimici, în soluţii apoase foarte active, care reacţionează chimic reversibil cu bioxidul de carbon absorbit. Aceste procedee sînt cunoscute sub numele de procedee de absorbţie fizico-chimică.

O caracteristică majoră a acestor procese de absorbţie o constituie cantitatea de solvent necesară a se vehicula în instalaţie, prin efectul pe care îl are asupra costurilor de investiţie şi, mai ales, asupra celor de producţie. Cheltuielile de pompare sînt direct proporţionale cu debitul solventului, iar cheltuielile cu regenerarea solventului sînt aproape proporţionale cu acest debit.

Factorul determinant al debitului de solvent este capacitatea de absorbţie a acestuia.

În figura 2 sînt reprezentate curbele de echilibru pentru absorbţia fizico-chimică şi fizică.. Se observă că, la presiuni parţiale mici ale bioxidului de carbon în gaz, absorbantul fizico-chimic, în comparaţie cu cel fizic, poate reţine mai mult CO_2, ceea ce deter-

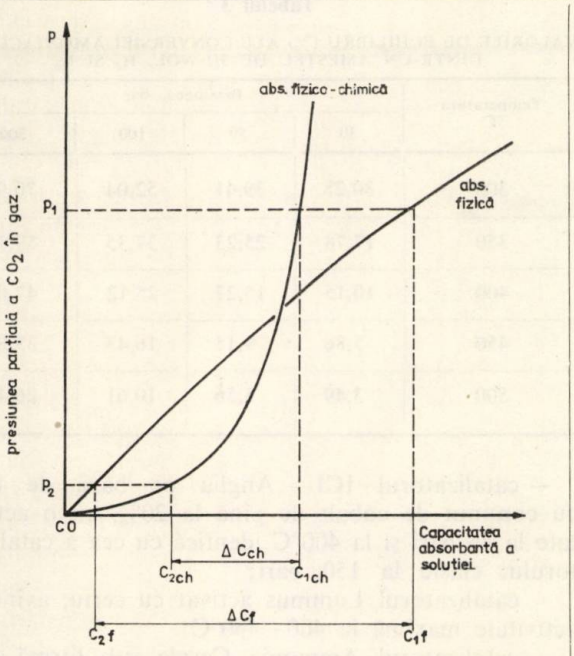


Fig. 2. Curbele de echilibru pentru absorbție fizico-chimică și absorbția fizică

mină un debit necesar mai mic de soluție, iar pentru presiuni parțiale mai ridicate, absorbția fizică este mai avantajoasă.

În timp ce absorbția fizico-chimică este caracterizată printr-un fenomen de saturație de la o anumită valoare a presiunii parțiale, capacitatea de absorbție a solventului fizic crește aproape proporțional cu presiunea parțială (se respectă legea lui Henry).

De aceea, debitul de solvent în cazul absorbției fizice este practic independent de conținutul de CO_2 în gaz, dar este proporțional cu cantitatea totală de gaz de sinteză. Cu cît presiunea de lucru este mai mare, cu atît debitul de solvent necesar a se vehicula este mai mic.

Puternica dependență a absorbției fizice de presiunea parțială poate fi folosită foarte eficient la regenerarea solventului prin simplă detentă. Acest lucru prezintă un considerabil avantaj economic, în special pentru cazurile cînd concentrația în CO_2 este mare și se lucrează la presiuni ridicate.

Dacă presiunea parțială a CO_2 în solventul regenerat este p_2, iar p_1 este presiunea parțială a CO_2 în gazul brut, se poate observa (fig. 2) că, în cazul absorbției fizice, capacitatea diferențială de reținere a CO_2 care determină debitul de solvent necesar a se vehicula este mult mai mare decît în cazul absorbției fizico-chimice.

În general, pentru absorbanții fizico-chimici, punerea în libertate a CO_2 absorbit nu se realizează numai prin destindere, astfel încît este necesară o regenerare la cald, operație consumatoare de energie termică.

Totuși, prin simpla destindere, nu se poate obține un grad avansat de regenerare a solventului fizic, chiar dacă se merge pînă la vacuum. Acest lucru se poate realiza, însă, prin stripare cu aer sau cu gaz inert. Cantitatea de CO_2 ce se poate recupera prin simpla destindere a solventului este de maximum 85%, restul de 15%, în amestec cu agentul de stripare, fiind evacuat în atmosferă.

Un alt dezavantaj al absorbției fizice este și faptul că, odată cu bioxidul de carbon, se dizolvă și hidrogenul, ceea ce determină costuri suplimentare, determinate de recircularea unei părți din CO_2 la absorber. Dacă se dorește un CO_2 pur, debitul recirculat poate fi foarte mare. În general, pentru a fi economic, un solvent trebuie să aibă o capacitate de reținere a CO_2 de cel puțin 4 ori mai mare decît a apei la 10°C. În prezent, există cîțiva solvenți cu astfel de performanțe, printre aceștia fiind Selexolul, Sepesolv MBE, solventul Fluor și Purisolul [11].

Procedeul Rectisol, care utilizează ca solvent metanolul, este diferit de acestea. Din cauza tensiunii de vapori ridicate a metanolului, se lucrează la temperaturi foarte scăzute, de circa −50°C. Acest lucru asigură o capacitate de reținere a CO_2 foarte ridicată, de circa 20 de ori mai mare decît a apei. Utilizarea acestui procedeu s-a dovedit avantajoasă, în special, în instalațiile bazate pe oxidarea parțială a păcurii și cărbunelui, chiar și în condițiile utilizării unor oțeluri cu rezilință coborîtă și a unor capacități mari de refrigerare, pe care un astfel de procedeu le presupune.

În ceea ce privește procedeele de absorbție fizico-chimică dezvoltate în ultima perioadă, ca o replică la imperioasa nevoie de economisire a energiei, precum și la concurența din ce în ce mai acerbă a procedeelor bazate pe absorbția fizică, aproape în totalitatea lor exploatează faptul că soluția de absorbant regenerată conține o foarte mare cantitate de căldură.

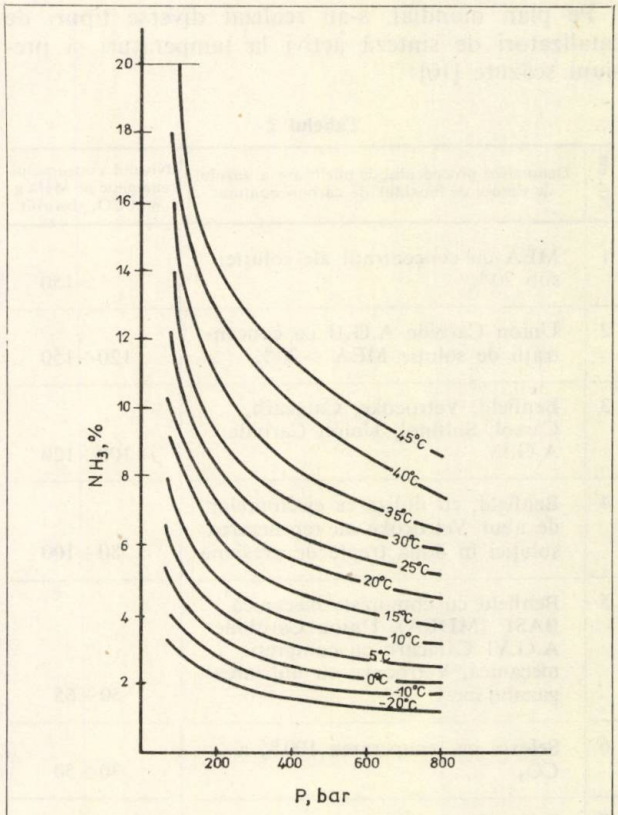


Fig. 3. Dependența de presiune și temperatură a concentrației amoniacului în amestecul gazos.

Prin reducerea presiunii acesteia se poate obține o cantitate de abur considerabilă. Deoarece presiunea acestui abur este foarte mică, este necesară comprimarea lui. Primele variante utilizau ejectoarele, cu abur pentru recomprimarea acestui abur. Acestea s-au dovedit relativ ineficiente în comparație cu compresoarele și au determinat o reducere cu numai 20% a necesarului de căldură din afară.

Prin utilizarea recomprimării mecanice a aburului rezultat, cantitatea de căldură de regenerare din exterior s-a putut reduce la 50%.

Firma Vetrocoke a găsit o altă soluție, introducînd o a doua treaptă de regenerare a soluției, la o presiune foarte coborîtă, care permite utilizarea aburului rezultat din prima treaptă de regenerare la treapta a doua.

În tabelul 2 sînt prezentate nivelurile de consum energetic atinse de diferitele sisteme de spălare a CO_2, existente în funcțiune în cadrul instalațiilor de amoniac, [9, 12].

Un cîștig substanțial de energie se poate obține în bucla de sinteză a amoniacului, prin realizarea unui catalizator de sinteză activ la temperaturi și presiuni joase.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile de echilibru ale conversiei amoniacului dintr-un amestec de 3 : : 1 H_2 și N_2. Se observă că la 50 bari și la 300°C, conversia amoniacului este mai bună decît la 300 bari și la 450°C. [10].

Într-o instalație de amoniac, utilizînd catalizator de sinteză activ la temperatură și presiune joasă, este posibilă uniformizarea presiunii de la reformare și pînă la sinteză, fapt ce ar duce la economii importante de energie de comprimare.

Pe plan mondial, s-au realizat diverse tipuri de catalizatori de sinteză activi la temperaturi și presiuni scăzute [10]:

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea procedeului de purificare a gazului de sinteză de bioxidul de carbon conținut	Nivelul consumului energetic în MJ/Kg mol CO_2 absorbit
1	MEA cu concentrații ale soluției sub 20%	>150
2	Union Carbide A.G.II cu concentrații de soluție MEA >20%	120÷150
3	Benfield, Vetrocoke, Catacarb, Carsol, Sulfinol, Union Carbide A.G.IV	100÷120
4	Benfield, cu utilizarea ejectoarelor de abur Vetrocoke cu regenerarea soluției în două trepte de presiune	80÷100
5	Benfield cu compresie mecanică, BASF (MDEA), Union Cardbide A.G.VI Catacarb cu compresie mecanică, Vetrocoke cu utilizarea gazului inert	50÷65
6	Selexol cu recuperarea 100% a CO_2	30÷50
7	Selexol Sepasolv MBE	20÷30

Tabelul 3

VALORILE DE ECHILIBRU (%) ALE CONVERSIEI AMONIACULUI DINTR-UN AMESTEC DE 3/1 VOL. H_2 ȘI N_2

Temperatura °C	Presiunea, bar			
	30	50	100	300
300	30,25	39,41	52,04	70,96
350	17,78	25,23	37,35	59,12
400	10,15	15,27	25,12	47,0
450	5,86	9,15	16,43	35,82
500	3,49	5,56	10,61	26,44

— catalizatorul ICI — Anglia pe bază de fier, cu conținut de cobalt de pînă la 20%, cu o activitate la 46 bari și la 400°C identică cu cea a catalizatorului clasic la 150 bari;

— catalizatorul Lummus activat cu ceriu, avînd o activitate maximă la 400—450°C;

— catalizatorul Ammonia Casale sub formă sferică activat cu ceriu, avînd activitatea maximă la 350—400°C și o cădere de presiune scăzută.

Recent, s-au obținut catalizatori care au o activitate la 50 bari și la 300°C identică cu cea a catalizatorilor convenționali la 450°C și la 300 bari.

O importantă creștere a gradului de utilizare a gazului natural se obține prin recuperarea hidrogenului din gazele de purje și recircularea lui în bucla de sinteză a amoniacului.

Hidrogenul conținut în gazele de purje reprezintă circa 50% din totalul pierderilor de hidrogen din instalație.

Arderea gazelor de purje la arzătoarele reformerului primar nu se justifică economic, dacă se ține seamă că energia cheltuită pentru producerea lui este mai mare decît cea obținută prin combustie.

În prezent sînt cunoscute mai multe procedee de separare a hidrogenului din gazele de purje printre care:

— procedeul criogenic;
— procedeul cu site moleculare;
— procedeul „PRISM" — Monsanto;
— procedeul PSA (cu presiune variabilă).

Indiferent de procedeul utilizat pentru recuperarea hidrogenului din gazele de purje, economia realizată prin recircularea acestuia în instalația de amoniac se situează la circa 800—850 MJ/t NH_3, menținîndu-se aceeași capacitate de producție a fabricii de amoniac.

Separarea amoniacului din gazul de sinteză este, de asemenea, un factor important ce trebuie luat în considerație în concepția buclei de sinteză.

În mod curent, amoniacul este separat prin condensare într-o serie de răcitoare, în prima treaptă cu apă de răcire, după care urmează una sau mai multe trepte de răcire moderată sau avansată, depinzînd de presiunea din bucla de sinteză.

Concentrația amoniacului în gazul de sinteză, după condensare, este prezentată în funcție de temperatură și presiune în figura 3.

În instalațiile convenționale, răcirea gazului de sinteză în vederea condensării amoniacului se reali-

zează cu ajutorul compresoarelor de refrigerare, cu atît mai mari consumatoare de energie cu cît presiunea în buclă este mai mică.

În ultima vreme se impune din ce în ce mai mult un alt procedeu de separare a amoniacului din gazul de sinteză, şi anume separarea prin absorbţie în apă, urmată de distilarea apei amoniacale. Procedeul nu este nou, el este readus în actualitate datorită unor caracteristici care îl fac deosebit de atrăgător, mai ales la presiuni de sinteză sub 100 bari [5].

Cîteva din avantajele mai importante ale acestui procedeu sînt:

— posibilitatea de utilizare a energiei termice de calitate inferioară (călduri reziduale, abur cu parametri coborîţi etc.) în locul aburului cu parametri ridicaţi sau al energiei electrice folosite pentru antrenarea compresorului de refrigerare.

— micşorarea conţinutului în amoniac al gazelor de sinteză (sub 0,5%), în comparaţie cu procedeele de separare prin condensare, mărindu-se astfel productivitatea reactorului de sinteză.

Bibliografie

1. HOUKEN, ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Comunicare la Simpozionul „Siguranţa în funcţionare a instalaţiilor de amoniac şi hidrogen, Los Angeles, S.U.A., noiemb. 1982.
2. ROUNTHWAITE DP, Comunicare la Simpozionul Los Angeles, noiembrie 1982.
3. PINTO A, LIVINGSTONE GJ, Comunicare la simpozionul Los Angeles noiemb. 1982.
4. GAM E. A., Comunicare la Simpozionul privind tehnologia amoniacului. Copenhaga, Danemarca, 1982.
5. BROWN, C. F., Comunicare la Simpozionul privind tehnologia amoniacului, Amsterdam, Olanda, 1978.
6. SAVIANO., F, LAGANA., V., BISI P., Hydrocarbon Processing, iulie 1981, p. 38—43
7. VAN WEENEN, W. F., TIELROOY, T. „Nitrogen" nr. 127, Sept./Oct. 1980, p. 38—43.
8. HONTI, G, D. Comunicare prezentată la „Conferinţa tehnică privind tehnologia de fabricare a amoniacului", Beijing, Republica Populară Chineză. 13—28 martie 1982.
9. BROWN, C.F., Conferinţa tehnică, Beijing, martie 1982.
10. AHMAD SHAH NAWAZ, Conferinţa tehnică, Beijing, Martie 1982.
11. VOLKAMER, K, WAGNER, E., SCHUBERT, F, Comunicare prezentată la Congresul al 2-lea al inginerilor chimişti, Montreal, Canada, oct. 1981.
12. CRABS, L., POUILLIART, R., VAN HECKE, F,, Comunicare la Congresul al 2-lea al inginerilor chimişti, Montreal, oct. 1981.
13. STOKES, K. J., Comunicare la a 72-a întîlnire anuală a inginerilor chimişti din S.U.A., San Francisco, noiemb. 1979.

Intrat în redacţie: 15.XII.1982

recenzii

E. E. ERGOJIN şi B. A. MUHITDIHOVA: Redoxionţii. **Redoxioniţi** Ed. Nauka Kazahskoi. S.S.R., Alma-Ata, 1983, 288 pag.

Prezentată sub auspiciile Institutului de Ştiinţe Chimice al Academiei R.S.S. Kazahe, lucrarea reprezintă o monografie de tip enciclopedic consacrată unei clase de produşi mai puţin cunoscuţi, anume schimbătorilor de electroni (redoxiţi, redoxioniţi). Aceştia sînt solide insolubile, capabile de a trece în mod repetat din forma oxidată în forma redusă şi invers, la contactul cu medii lichide ce conţin reducători, respectiv oxidanţi. Numele produşilor provine de la rolul lor, analog cu cel al shimbătorilor de ioni (ioniţi), deşi analogia este imperfectă, întrucît la contactul redoxitului cu soluţia nu are loc un schimb de electroni între cele două faze.

Cartea este organizată pe 6 capitole, precedate de o introducere care prezintă istoricul problemei şi urmată de o încheiere ce se referă la perspectivele redoxiţilor şi de o bibliografie bogată. În domeniul redoxiţilor nu s-au pus încă la punct procese tehnologice la scară industrială şi nici măcar nu s-au stabilit compoziţii optime, fiecare din redoxiţii cunoscuţi pînă în prezent manifestînd anumite neajunsuri: dificultăţi tehnologice de obţinere (monomeri greu accesibili, fabricare ce implică etape numeroase sau randamente mici), neomogenitate, capacitate mică de oxidoreducere sau viteză mică a procesului, rezistenţă mecanică, termică sau la radiaţii insuficientă, nestabilitate la acţiunea unor agenţi chimici ca solvenţii, bazele sau unii oxidanţi puternici, tendinţe de hidroliză, neversibilitate incompletă. Această situaţie justifică planul de organizare a materialului adoptat de autori, care au folosit criteriul metodei de obţinere, cu excepţia ultimelor două capitole, mai restrînse, consacrate unor tipuri speciale de redoxiţi (fibre, membrane, pelicule şi redoxiţi anorganici, toate în capitolul 5) şi respectiv unei scurte treceri în revistă a principalelor utilizări ale redoxiţilor (cap. 6) cum sînt: îndepărtarea oxigenului dizolvat în apă, reducerea cationilor cu valenţe superioare la trepte inferioare de valenţă sau la metal, în scopul purificării apelor şi soluţiilor apoase, ca şi în scopuri preparative sau de separare tehnologică sau analitică, ori la recuperara unor metale (Ag, Bi, Sb, V, Ti, Cr), reducerea în aceeaşi varietate de scopuri a altor compuşi anorganici (H_2O_2 la H_2O, O_2 la H_2O_2) sau organici (coloranţi, aldehide, N-oxizi decalaloizi, derivaţi tetrazolii) ca şi uneori la oxidări (de alcooli, aldehide, ioni sulfură sau sulfit) şi dehidrogenări (hidrazobenzeni, acid ascorbic, tetralină etc.). Partea principală a lucrării este consacrată unei clasificări relativ sistematice a produşilor granulari polimeri cu caracter de redoxiţi, grupaţi după metoda de obţinere: policondensare (cap. 1), polimerizare (cap. 2), modificare chimică a polimerilor neionogeni (cap. 3), modificare chimică a polimerilor ionogeni (cap. 4), ordinea fiind în concordanţă cu importanţa relativă a celor patru grupe de schimbători de electroni. În fiecare grupă se descriu nu numai variantele de sinteză, ci şi proprietăţile de oxidoreducere (pe planul echilibrului, ca şi din punct de vedere cinetic şi al dinamicii de coloană), cele chimice privind în special stabilitatea la acţiunea apei, aerului, solvenţilor, oxidanţilor, variaţiilor de *p*H, radiaţiilor sau ridicării temperaturii — cele fizico-chimice (potenţiale standard de oxidoreducere, forma curbelor de titrare potenţiometrică, deplasările chimice din spectrul RMN sau modificările de plasme şi intensităţii benzilor în spectrul IR, în comparaţie cu compuşii monomeri analogi, variaţiile în timp ale potenţialului de oxidoreducere la contactul cu diverse sisteme redox apoase sau cele tehnologice: capacitate de „schimb electronic", variaţia gradului de reducere al sistemului redox solubil în funcţie de gradul de reducere al redoxitului, pierderile de masă sau capacitate în urma regenerării, reversibilitatea procesului redox, stabilităţile mecanică, termică, la radiaţii şi chimică.

O atenţie deosebită se dă elucidării corelaţiei dintre structură şi proprietăţile de redoxit, corelaţie studiată pe compuşi-model de tip oligomer a căror moleculă conţine în afara grupelor active redox, diferite alte grupări funcţionale. Se remarcă de asemenea prin bogăţia informaţiei: studiile privind regenerarea pe cale electrochimică, încercările de a utiliza noi sisteme redox înglobate în polimer, în afara clasicului sistem chinonă — hidrochinonă (se citează — din păcate în mod nesistematic — sistemele de tip tiol — disulfură sau tiol — acid sulfinic, ferrocen, indigo, hemină, tiazină, dioxinicotinamidă, viologeni, aloxazine), numeroasele realizări de polimeri ce au concomitent proprietăţi de schimb ionic şi electronic şi care permit astfel tratarea într-o singură etapă a apelor ce trebuie purificate şi, în sfîrşit, diferitele căi de a obţine redoxiţi din resurse ieftine, ca deşeurile cu conţinut de furfurol sau de ligaină, rezultate din industria alimentară sau a celulozei. Cartea „Redoxioniţi" este un preţios ghid de orientare şi informare specifică în acest domeniu special al reacţiilor de oxidoreducere dintre polimeri şi substanţele dizolvate.

F. DANEŞ

RAUL MIHAIL
GHEORGHE MARIA
LIU CHING TAO

Determinarea condițiilor de operare pentru un reactor de hidrogenare a nitrobenzenului cu ajutorul analizei de senzitivitate

C.Z. 547,546: 66. 094.1

Analiza de senzitivitate a unui reactor poate fi un indiciu prețios în alegerea regiunii de operare. Folosind un model matematic simplificat al procesului, relații și diagrame de senzitivitate, se poate aprecia, aproximativ, dar rapid, regiunea optimă de lucru. Analiza mai exactă a senzitivității cu luarea în considerație a fluctuațiilor statistice pentru parametri poate da o alegere mai bună a regiunii optime de operare.

The sensitivity analysis of a reactor may be an important indicator in the choice of the operating conditions. Using a simplified mathematical model for the process and several sensitivity relations and diagrams, a rough but rapid approximation for the optimal operating zone can be made. In order to lead to a better choice of the optimal solution, a more precise analysis of the sensitivity and a discussion of the statistical parametrical fluctuation is detailed.

Анализ сензитивности реакторов может служить ценным показателем при выборе области оперирования. Применяя упрощенную математическую модель процесса, соотношения и диаграммы сензитивности можно быстро аппроксимировать оптимальную сбласть работы. Более точный анализ сензитивности с учетом статистической флуктуации параметров может привести к улучшенному выбору оптимальной области оперирования.

O problemă importantă care apare la operarea unui reactor chimic este aceea a determinării valorilor optime pentru parametrii de lucru în raport cu un criteriu ales, satisfăcîndu-se totodată unele condiții restrictive impuse de siguranța în funcționare. În acest scop se poate elabora un model matematic al procesului și se poate rezolva problema cu o procedură uzuală de optimizare. Odată stabiliți, parametrii de funcționare se pot menține la valorile nominale cu ajutorul unor elemente de autoreglare, exercitîndu-se un control optimal la apariția de perturbații în timp ale parametrilor și variabilelor de intrare ale procesului [1—4].

Scopul lucrării este acela de a pune în evidență etapele ce trebuie parcurse în determinarea unor condiții optime de lucru pentru un reactor chimic cu ajutorul analizei de senzitivitate parametrică, incluzînd în calcul și eventualele restricții impuse de siguranța în funcționare. Luîndu-se în considerație posibilele abateri statistic distribuite ale parametrilor de la valorile nominale, se urmărește pentru început evidențierea unor diagrame și relații simplificate necesare în aprecierea aproximativă, dar rapidă, de către tehnolog a zonei optime de lucru. În continuare este prezentată o analiză mai detaliată a senzitivității parametrice și se determină o zonă optimă de lucru formulînd un criteriu care să reflecte mai exact cerințele impuse. În final, se face o comparație între metoda de apreciere aproximativă și cea de apreciere exactă a soluției problemei. Pentru o mai ușoară înțelegere a subiectului, analiza este aplicată unui reactor cu deplasare pentru hidrogenarea nitrobenzenului în fază gazoasă.

Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
Ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM — București
Ing. LIU CHING TAO, Institutul de tehnologie chimică — Nanjing R. P. Chineză.

1. Modelul matematic al reactorului

Hidrogenarea nitrobenzenului la anilină se conduce într-un reactor multitubular, la temperaturi de 250—350°C. Hidrogenarea în fază gazoasă se realizează trecînd amestecul de reacție peste un catalizator specific, dispus pe suport. Detalii privind reacția chimică, catalizator, termodinamică se găsesc în lucrarea [5].

Dintre propunerile existente pentru cinetica procesului [6—11], s-a adoptat un model simplu, dar care reprezintă bine experimentele [11]:

$$v_R = 4{,}104 \times 10^1 \exp(-8240/T) p_{NB}^{1/2} p_H^{1/2} \qquad (1)$$

Pentru a înlesni o analiză rapidă și simplificată a procesului, s-a recurs la un model pseudoomogen, unidimensional al reactorului catalitic, descris de ecuațiile [12]:

$$dx/dt = -v_R \tag{2}$$

$$dn_H/dt = 3dn_{NB}/dt = -3dn_A/dt = -\frac{3}{2}dn_W/dt \tag{3}$$

$$D\bar{c}_p dT/dz = -D_{NB,0}(-\Delta H_R)dx/dz - K_T(\pi d_t)(T - T_R) \tag{4}$$

$$dp/dz = -(150\eta_f(1-\varepsilon)/d_p + 1{,}75w_f\rho_f)10^{-4}w_f \cdot (1-\varepsilon)/\varepsilon^3/d_p/g \tag{5}$$

în care:

$$x = 1 - \left(n_{NB}/\sum_i n_i\right)\Big/\left(n_{NB}/\sum_i n_i\right)_0,$$

$$i = NB,\ H,\ A,\ W \tag{6}$$

$$t = W/D_{NB,0} \tag{7}$$

Reacția fiind puternic exotermă, răcirea reactorului se realizează cu o baie de săruri topite. Circulația intensă a sărurilor justifică considerarea temperaturii băii uniformă. Coeficientul total de transfer termic reactor—baie de răcire este corelat conform [8] cu ecuația:

$$K_T^{-1} = 1/\alpha_i + (\delta/\lambda)_t + 1/\alpha_e \tag{8}$$

în care:

$$\alpha_i d_t/\lambda_f = 3{,}5(4D_m d_p/(\pi d_t^2\eta_f))^{0,7}\exp(-4{,}6d_p/d_t) \tag{9}$$

Integrarea modelului matematic se face numeric, utilizînd o procedură Runge-Kutta de ordin 4, neridicînd probleme deosebite datorate preciziei de integrare.

2. Influența parametrilor asupra variabilelor de stare și de ieșire ale procesului

Reactorul chimic considerat, privit ca un sistem, se caracterizează cu ajutorul unor variabile de intrare, $\boldsymbol{u}$, variabile de stare, $\boldsymbol{x}$, variabile de ieșire, $\boldsymbol{y}$, și parametrii, $\boldsymbol{\theta}$, legați, de obicei, prin relații în forma:

$$\dot{\boldsymbol{x}} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{u},\ \theta,\ t), \qquad \boldsymbol{x}(t_0) = \boldsymbol{x}_0 \tag{10}$$

$$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x},\ \boldsymbol{u},\ \theta,\ t_e) \tag{11}$$

Variabilele de stare considerate în acest exemplu sînt: conversia, temperatura și presiunea totală în reactor. Prin simulări repetate ale modelului reactorului, a fost studiată variația variabilelor de stare în lungul reactorului în raport cu variația principalilor parametri considerați, și anume: raportul molar H/NB în alimentare, M, debitul masic total, D_m, temperatura băii de răcire, T_R, precum și în raport cu variația stării inițiale, T_0. Curbele obținute, dintre care cîteva mai semnificative sînt reprezentate în figurile 1 și 2, indică influența importantă a parametrilor considerați asupra conversiei și temperaturii din reactor; temperatura inițială a reactanților prezintă o influență mai redusă. Pasek și Cerny [8], simulînd reactorul de hidrogenare a nitrobenzenului cu ajutorul unui model pseudoomogen, obțin curbe de aceeași formă privind influența temperaturii băii de răcire asupra conversiei și temperaturii în reactor.

Considerînd un punct nominal de funcționare a reactorului, caracterizat prin parametrii $\boldsymbol{\theta}^* = (M^*, D_m^*, T_R^*)$ și starea inițială T_0^*, se definește senzitivitatea normată a ieșirii reactorului în raport cu parametrii în forma [2, 13]:

$$S_{\theta_j}^{y_i} = \left[\frac{\partial\left(y_i/y_i^*\right)}{\partial\left(\theta_j/\theta_j^*\right)}\right]_{\theta^*},\quad i = 1,\ldots,n_r;\ j = 1,\ldots,n_p \tag{12}$$

și senzitivitatea stării în raport cu parametrii în forma:

$$s_{\theta_j}^{x_i} = (\partial\ x_i/\partial\ \theta_j)_{0*} \qquad i = 1,\ldots n_s;\ j = 1,\ldots n_p \tag{13}$$

Aceste senzitivități exprimă cantitativ influența unui anumit parametru asupra unei variabile de stare sau de ieșire. Senzitivitatea stării se obține integrînd

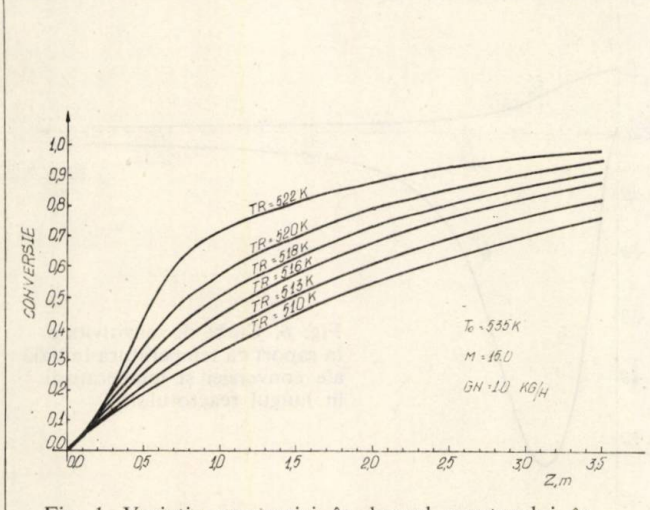


Fig. 1. Variația conversiei în lungul reactorului în raport cu temperatura băii de răcire.

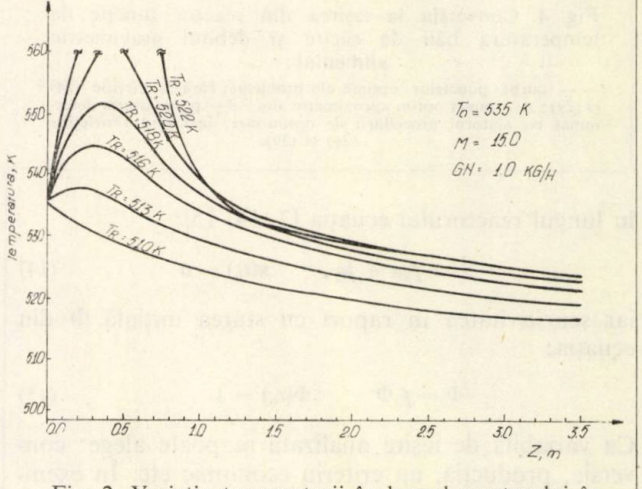


Fig. 2. Variația temperaturii în lungul reactorului în raport cu temperatura băii de răcire.

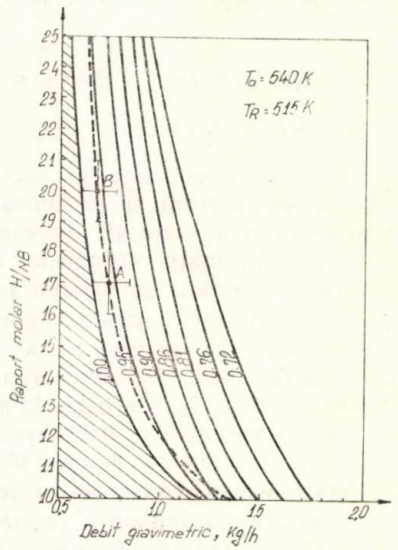


Fig. 3. Conversia la ieşirea din reactor în funcţie de debitul gravimetric şi raportul molar H/NB în alimentare:

---- curba punctelor optime ale problemei fără restricţiile (24) şi (29); *A* — punct optim aproximativ ales; *B* — punct optim determinat cu ajutorul procedurii de optimizare, incluzînd restricţiile (24) şi (29).

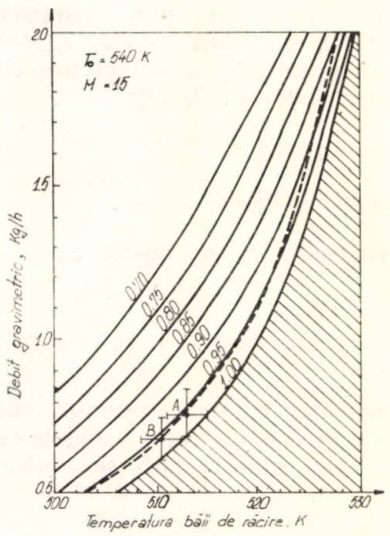


Fig. 4. Conversia la ieşirea din reactor funcţie de temperatura băii de răcire şi debitul gravimetric alimentat:

---- curba punctelor optime ale problemei fără restricţiile (24) şi (29); *A* — punct optim aproximativ ales; *B* — punct optim determinat cu ajutorul procedurii de optimizare, incluzînd restricţiile (24) şi (29).

în lungul reactorului ecuaţia [2, 14, 15]:

$$\dot{s} = f_x s + f_\theta, \qquad s(t_0) = 0 \tag{14}$$

iar senzitivitatea în raport cu starea iniţială Φ din ecuaţia:

$$\dot{\Phi} = f_x \Phi \qquad ,\Phi(t_0) = 1 \tag{15}$$

Ca variabilă de ieşire analizată se poate alege: conversia, producţia, un criteriu economic etc. În exemplul studiat, simulînd funcţionarea reactorului cu ajutorul modelului matematic, se obţin diagrame de senzitivitate a conversiei la ieşirea din reactor în raport cu parametrii şi cu starea iniţială. Cîteva din aceste diagrame sînt reprezentate în figurile 3, şi 4, zona haşurată indicînd regiunea de operare a reactorului interzisă din motive de stabilitate termică. Un punct de funcţionare interzis corespunde situaţiei cînd, pentru anumite valori ale parametrilor, temperatura în reactor depăşeşte un prag prestabilit. Asemenea reprezentări grafice sînt deosebit de utile, putînd oferi o imagine orientativă asupra procesului, şi pot duce la identificarea unor domenii de operare cvasioptime în raport cu criteriul ales.

Curbele de senzitivitate a stărilor reactorului — conversia, temperatura — considerate în raport cu parametrii şi starea iniţială, sînt reprezentate în figurile 5 şi 6. Aceste curbe indică zona din reactor „mai sensibilă", putînd duce la decizii constructive şi de operare importante.

Problema care trebuie rezolvată constă în a determina parametrii de lucru, θ^*, care să asigure un extrem al unui criteriu (de exemplu conversia la ieşirea reactorului), luînd în considerare şi eventualele fluctuaţii statistice ale parametrilor de operare în

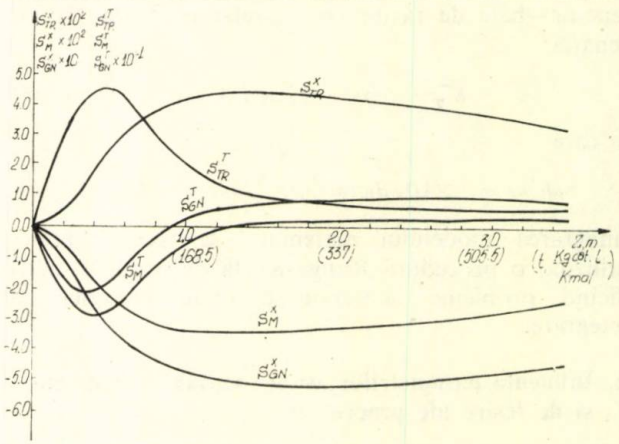


Fig. 5. Curbe de senzitivitate parametrică ale conversiei şi temperaturii în lungul reactorului în raport cu: debitul gravimetric alimentat, raportul molar H/NB în alimentare, temperatura băii de răcire.

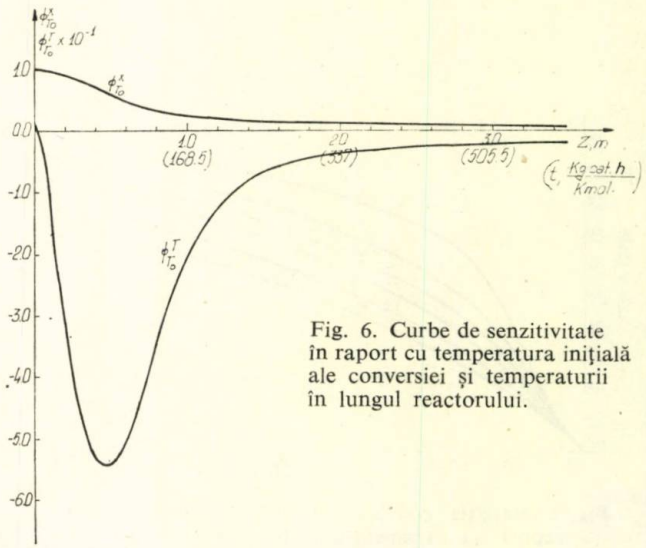


Fig. 6. Curbe de senzitivitate în raport cu temperatura iniţială ale conversiei şi temperaturii în lungul reactorului.

jurul valorilor nominale propuse. Altfel spus, punctul de optim trebuie determinat luînd în considerare şi o zonă relativă de siguranţă în jurul extremului, care să permită operarea în afara zonei interzise din motive de stabilitate termică, ca în exemplul prezentat, sau interzise datorită altor restricţii. Rezolvarea problemei se va face în Secţiunea 4. În continuare se va defini modul de abordare a senzitivităţii parametrice în condiţiile existenţei fluctuaţiilor statistice ale parametrilor.

Se va considera în cele ce urmează abatereastandard a parametrilor faţă de o valoare nominală, σ_θ, cunoscută, dictată de performanţele elementelor de reglare care menţin parametrii la valoarea impusă. Tot pe baza experienţei anterioare asupra procesului, se poate considera că variaţia parametrilor în jurul valorii nominale de regim este statistic distribuită, cu funcţia de densitate de repartiţie $p(\theta)$ cunoscută. Considerînd abaterile parametrilor statistic independente, rezultă că ieşirea reactorului are media şi dispersia:

$$M(y_i) = \int_R \dots \int_R g_i(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, \theta, t_e) p(\theta) d\theta, \quad i = 1, \dots n_r \tag{16}$$

$$D(y_i) = \sigma_{yi}^2 = \int_R \dots \int_R g_i^2(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, \theta, t_e) p(\theta) d\theta - (M(y_i))^2 \tag{17}$$

în care:

$$p(\theta) = \prod_{i=1}^{n_p} p(\theta_i) \tag{18}$$

şi:

$$d\theta = d\theta_1 d\theta_2 \dots d\theta_{n_p}$$

O aproximaţie liniară a dispersiei poate fi obţinută prin dezvoltarea Taylor a relaţiei (11) şi reţinerea doar a primilor termeni, apoi trecerea la dispersie, neglijînd termenii covarianţi [16]:

$$D(y_i) = \sigma_{y_i}^2 \simeq \sum_{j=1}^{n_p} (\partial g_i(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{u}, \theta, t_e)/\partial \theta_j)_{\theta^*}^2 D(\theta_j). \tag{19}$$

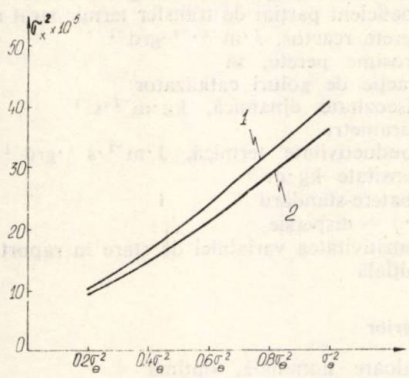


Fig. 7. Dispersia conversiei la ieşirea din reactor faţă de valoarea nominală pentru diverse valori ale dispersiei parametrilor.
1— curbă obţinută cu relaţia (19); *2* — curbă obţinută cu relaţia (17).

Relaţia (17) este cea riguroasă, dar necesită un efort de calcul mai mare; în plus, integrarea fiind de cele mai multe ori imposibilă analitic, se obţine soluţia numerică numai în cazul dispersiilor parametrilor concret specificate. Relaţia aproximativă (19) prezintă avantajul simplicităţii în calcul şi în aplicare, ea avînd forma unei relaţii analitice care leagă dispersia ieşirii de dispersia parametrilor. Dezavantajul relaţiei (19) apare la aplicarea ei pentru modele neliniare, caz în care aproximaţia Taylor poate duce, prin trunchiere, la erori mari, în special la valori ale parametrilor θ depărtate de valoarea nominală θ^* [16]. În exemplul de faţă, pentru calculul dispersiei ieşirii s-au folosit ambele relaţii (17) şi (19), propunînd valori ale dispersiei parametrilor în forma: $(\sigma_\theta^2)_{Max}$; $0{,}8(\sigma_\theta^2)_{Max}$; $0{,}6(\sigma_\theta^2)_{Max}$; $\cdots 0$, şi o distribuţie normală a parametrilor. Rezultatele, reprezentate în figura 7, relevă faptul că pentru valori mici ale dispersiei parametrilor aproximaţia liniară (19) poate fi folosită, erorile introduse nefiind foarte importante.

Relaţiile (17) şi (19) leagă dispersia ieşirii de dispersia parametrilor şi sînt deosebit de utile în aprecierea performanţelor reactorului în cazul fluctuaţiei statistice a parametrilor. Relaţia (19) include în membrul drept senzitivităţile nenormate ale ieşirii în raport cu parametrii.

Integrala multiplă din relaţia (17) se poate calcula numeric folosind, de pildă, cvadratura Simpson [17]:

$$I = \int \int \dots \int f(\boldsymbol{x}) dx_1 dx_2 \dots dx_n \simeq \sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \sum_{i_n} I_{i_1 i_2 \dots i_n} \tag{20}$$

$$I_{i_1 i_2 \dots i_n} = \sum_{i_1-1}^{i_1+1p} \sum_{i_2-1}^{i_2+1p} \dots \sum_{i_n-1}^{i_n+1p} f_{i_1 i_2 \dots i_n} \tag{21}$$

în care:

$$\sum_{i-1}^{i+1p} f_i = (f_{i-1} + 4f_i + f_{i+1})h_i/3 \tag{22}$$

Un compromis a fost făcut între creşterea preciziei de calcul al integralei datorită divizării mai „fine" a intervalelor de integrare şi creşterea timpului de calcul.

Calculul derivatelor în relaţiile (14), (15), (19) a fost făcut numeric.

3. Alegerea regiunii de operare a reactorului

Aşa cum s-a formulat în Secţiunea 3, problema determinării parametrilor nominali de lucru θ^* care să asigure extremul unui criteriu în condiţiile existenţei unei fluctuaţii statistice a parametrilor impune cunoaşterea apriori a performanţelor elementelor de reglare, putîndu-se evalua astfel experimental dispersia şi funcţia de repartiţie a parametrilor, σ_θ, respectiv $p(\theta)$. În cazul studiat, criteriul ales este maximizarea conversiei la ieşirea din reactor, concomitent cu satisfacerea restricţiei privind un anumit prag maxim al temperaturii din reactor, din motive de siguranţă în funcţionare.

O rezolvare aproximativă a problemei poate fi făcută cu ajutorul diagramelor de senzitivitate (fig. 3 şi 4) şi cu ajutorul relaţiei aproximative (19). Operarea pe frontiera domeniului admisibil este riscantă, o mică perturbaţie a parametrilor putînd duce în zona interzisă, adică la un regim termic inadecvat al reactorului. Folosind relaţia (19) se alege un punct de funcţionare în interiorul domeniului admisibil, putînd astfel preîntîmpina variaţiile nefavorabile ale parametrilor.

O rezolvare ceva mai exactă a problemei trebuie să ia în consideraţie faptul ca în zona de optim senzitivitatea parametrică să nu fie mare, aceasta favorizînd operarea în condiţiile de siguranţă formulate. Folosind conversia şi temperatura ca variabile de stare, problema poate fi formulată astfel:

$$\theta^* = \arg \max_{\theta} x_e(\theta) \tag{23}$$

cu restricţiile de senzitivitate:

$$\left[\frac{\partial x(t)/x^*}{\partial \theta_i/\theta_i^*}\right]_{\theta^*} \leqslant \left(s_{\theta i}^*\right)_{\mathrm{Max}},$$

$$\forall t; \quad i = 1, \ldots n_p \tag{24}$$

şi cele de stabilitate termică:

$$T_{\mathrm{Min}} \leqslant T(\theta^* \pm \Delta\theta, t) \leqslant T_{\mathrm{Max}}, \quad \forall t \tag{25}$$

în care:

$$\Delta\theta_i = \theta_i^* - \arg\,(p(\theta_i) = p_{1-\alpha}),$$

$$i = 1, \ldots, n_p \tag{26}$$

unde valorile $(s_{\theta i}^*)_{\mathrm{Max}}$, T_{Min}, T_{Max} sînt impuse apriori, iar $(1-\alpha)$ este nivelul de încredere ales pentru parametri. În exemplul studiat a fost considerată o distribuţie normală a parametrilor:

$$p(\theta_i) = (2\pi)^{-1/2}\left(\sigma_{\theta i}^2\right)^{-1/2} \exp\left(-\sigma_{\theta i}^{-2}\left(\theta_i - \theta_i^*\right)^2/2\right) \tag{27}$$

Suplimentar a mai fost impusă şi o condiţie restrictivă de tipul:

$$\theta_{i,\mathrm{Min}} \leqslant \theta_i^* \leqslant \theta_{i,\mathrm{Max}}, \quad i = 1, \ldots n_p \tag{28}$$

decurgînd din unele considerente de ordin tehnologic sau economic. În exemplul studiat s-a impus o valoare-limită pentru raportul hidrogen-nitrobenzen în alimentare, pentru a se obţine o productivitate acceptabilă a instalaţiei:

$$\mathrm{M}^* \leqslant \mathrm{M}_{\mathrm{Max}} \tag{29}$$

Rezolvarea problemei de optimizare astfel formulate a fost făcută cu procedura P o w e l l [18], restricţiile fiind incluse în funcţia obiectiv sub formă de funcţii de penalizare. Fără impunerea restricţiilor (24) şi (29), mulţimea punctelor optime ale problemei, indiferent de punctul de start, se găseşte pe o curbă în vecinătatea frontierei domeniului fezabil. Introducînd restricţiile de senzitivitate (24) şi restricţia (29) se obţine un singur punct optim. Soluţia exactă astfel obţinută, specificată în figurile 3 şi 4, indică faptul că alegerea aproximativă a domeniului de operare pentru parametrii, formulată la începutul Secţiunii, nu asigură probabil optimul absolut, dar poate fi o decizie rapidă şi calitativ superioară altor alegeri apriorice.

4. Discuţii

Analiza de senzitivitate a unui reactor poate fi un indiciu preţios în alegerea regiunii de operare. Folosind un model matematic simplificat şi relaţii de senzitivitate simple, tehnologul poate construi şi utiliza diagrame de senzitivitate, putînd obţine o imagine aproximativă a suprafeţei de răspuns a procesului şi putînd alege o regiune de operare convenabilă. Analiza mai exactă a senzitivităţii şi alegerea mai precisă a regiunii optime de operare arată că aprecierea aproximativă este, totuşi, superioară altor decizii apriorice — intuitive.

Notaţii

$\bar{c}_p$ — căldură specifică medie molară, J·mol^{-1}·grd^{-1}
d — diametru, m
D — debit molar, mol·s^{-1}, kmol·h^{-1}
f — funcţională
f_x — derivata parţială $\partial f/\partial x$
f_θ — derivata parţială $\partial f/\partial \theta$
g — acceleraţia gravitaţională, m.s^{-2}, sau funcţională
h_i — pasul pe direcţia i de integrare
ΔH_R — căldura de reacţie, J·mol^{-1}
K_T — coeficientul total de transfer termic, J·m^{-2}·s^{-1}·grd^{-1}
M — raport molar H/NB în alimentarea reactorului
$M(\cdot)$ — media
n — număr de moli
n_p — număr de parametri
n_r — număr de variabile de ieşire
n_s — număr de variabile de stare
p — presiune (atm) sau probabilitate
s_a^b, S_a^b — coeficienţi de senzitivitate a variabilei b în raport cu parametrul a
t — timpul, s, kg catalizator·h·kmol^{-1}
T — temperatura, K
u — variabilă de intrare
v_R — viteză de reacţie, kmol·h^{-1}·kg catalizator^{-1}
x — conversie sau variabilă de stare
y — variabilă de ieşire
w_f — viteză fictivă fluid, m·s^{-1}
W — cantitate catalizator, kg
z — lungime reactor, m

Litere greceşti

α_e — coeficient parţial de transfer termic perete reactor — baie de răcire, J·m^{-2}·s^{-1}·grd^{-1}
α_i — coeficient parţial de transfer termic strat catalitic — perete reactor, J·m^{-2}·$^{-1}$·grd^{-1}
δ — grosime perete, m
ε — fracţie de goluri catalizator
η — viscozitate dinamică, kg·m^{-1}·s^{-1}
θ — parametru
λ — conductivitate termică, J·m^{-1}·s^{-1}·grd^{-1}
ρ — densitate kg·m^{-3}
$\sigma\cdot$ — abatere-standard
$\sigma\cdot^2 = D(\cdot)$ — dispersie
Φ — senzitivitatea variabilei de stare în raport cu starea iniţială

Indice superior

* — valoare nominală, optimă

Indice inferior

A — anilină
e — valoare la ieşirea reactorului

f — referitor la fluid
H — hidrogen
Max — valoare maximă
Min — valoare minimă
m — masic
NB — nitrobenzen
o — condiţii iniţiale, la intrare în reactor
p — particulă
R — caracteristic băii de răcire
t — tub reactor
W — apă

Bibliografie

1. SEINFELD, J. H. şi LAPIDUS, L. "Mathematical Methods in Chemical Engineering", (3, — "Process Modeling, Estimation, and Identification") Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.
2. BOUDAREL, R., DELMAS, J. şi GUICHET, P., „Commande Optimale des Processus", Dunod, Paris, 1967.
3. SIMIONESCU, C., „Modele pentru control optimal la sisteme cu parametri distribuiţi", Ed. tehnică, Bucureşti, 1981.
4. EYKHOFF, P., "System Identification", John Wiley & Sons Ltd., 1974.
5. LUPUŞOR, G., MERICĂ, E., şi GOREA, C., „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici 2, Ed. tehnică, Bucureşti, 1981.
6. WILSON, K. B., Trans. Inst. Chem. Engineers, 24, 1946, p. 77.
7. GHARDA, K. H., SLIEPCEVICH, L. M., Ind. Eng, Chem., 52, 1960, p. 417.
8. PASEK, J., CERNY, J. Chem. Prumysl, 22, 1972, p. 436.
9. ECHIGOYA, E., NAGAI, G., şi MORIKAWA, K., Bull. Japan Petrol. Inst., 13, 1971, p. 84.
10. VILDOROVICI, F. L., POLORELOV, V. V., Kinetika i Kataliza, 21, 1980, p. 975.
11. RIHANI, D. M., NARAYANAN, T. K., DORAISWAMY, L. K., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 47, 1965, p. 403.
12. MIHAIL, R., „Modelarea reactoarelor chimice", Ed. tehnică, Bucureşti, 1976.
13. CHEN, S. K. M., ERICKSON, L. E., şi FAN, L. Ind. Eng. Chem. Des. Dev., 9, 1970, p. 514
14. UNGUREANU, S., şi PETRILĂ, C., Rev. Chim., 32, 1981, p. 1088.
15. UNGUREANU, S., CURIEVICI, I., şi PETRILĂ, C., Rev. Chim., 33, 1982, p. 255.
16. PARK, S. W., şi HIMMELBLAU, D. M., Amer. Inst. Chem. Engineers J., 26, 1980, p. 168.
17. MARON, I. A., DEMIDOVICH, B. P., „Computational Mathematics", MIR, Moscow, 1981.
18. POWELL, M. J., Comp. J., 7, 1964, p. 155.

Intrat în redacţie: 13.V.1983

recenzii

GH. SURPĂŢEANU: **Bazele teoretice ale reactivităţii chimice,** Ed. tehnică, Bucureşti, 1982, 195 pag.

Monografia este o lucrare valoroasă, care sub o formă succintă, prezintă o serie de aspecte teoretice fundamentale, care stau la baza reactivităţii chimice. Fără a avea pretenţia de a fi exhaustivă, lucrarea, fundamentată pe o bogată bibliografie, cuprinzînd peste 300 indicaţii bibliografice, inclusiv contribuţiile originale ale autorului, este structurată pe şapte capitole. Noţiunile teoretice fundamentale care stau la baza teoriei reactivităţii chimice au fost tratate de autor în următoarea succesiune.

Primul capitol, intitulat „Electronegativitate", tratează noţiunile generale de electronegativitate atomică şi de grup, recurgîndu-se la date termochimice, spectrale şi la teoria orbitalilor moleculari. În capitolul doi, intitulat „Efecte electronice şi relaţiile liniare de energie liberă" sînt prezentate efectele substituenţilor asupra centrului de reacţie situat în acelaşi sistem molecular (efecte electronice şi sterice), precum şi o serie de relaţii de energie liberă, ca de ex. ecuaţia Hamett, influenţa mediului şi a efectului nucleofil al solvenţilor asupra vitezelor de reacţie.

Capitolul trei prezintă pe scurt „Metoda orbitalilor moleculari' '. Este discutată ecuaţia lui Schrödinger pentru sisteme formate din mai multe particule şi sînt indicate cîteva metode de rezolvare. În cadrul capitolului patru, intitulat „Bazele reactivităţii chimice" sînt tratate mai întîi aspectele generale privind teoria reacţiilor chimice. Se discută astfel variaţia energiei potenţiale pe parcursul etapelor care intervin de-a lungul unei reacţii chimice. Sînt prezentate apoi metodele statice şi dinamice de evaluare a reactivităţii chimice, precum şi teoria generală a perturbaţiei, aplicată la studiul interacţiilor a două sisteme moleculare. Apelînd la teoria orbitalilor moleculari, se prezintă astfel o serie de indici de reactivitate care vizează stabilirea reactivităţilor unor molecule sau ioni aflaţi în starea fundamentală. După tipurile de interacţiuni orbitale implicate în reacţiile chimice, acestea au fost clasificate în trei categorii: reacţii termice, fotochimice şi radicalice.

O importanţă deosebită o prezintă capitolul cinci, consacrat „Metodelor de apreciere a reactivităţii chimice". Ţinîndu-se seamă de natura intereacţiilor sistemelor reactante, reacţiile chimice au fost clasificate în reacţii de tip donor-acceptor şi reacţii de schimb. Pentru reacţiile de tipul menţionat sînt redate ecuaţiile simplificate deduse pe baza teoriei perturbaţiei generalizate, iar pentru înţelegerea modului de aplicare a acestor ecuaţii sînt prezentate un număr de exemple de reacţii de tip donor-acceptor monocentrice şi bicentrice, precum şi reacţii de schimb. În lumina teoriei perturbaţiei generalizate se djscută de asemenea, caracterul dur şi moale al acizilor şi bazelor.

Avînd în vedere faptul că orbitalii moleculari de frontieră joacă un rol important în determinarea sensului în care evoluează o reacţie chimică, în cadrul capitolului şase, autorul tratează despre „Teoria orbitalilor moleculari de frontieră". Se expun principiile în baza cărora trebuie analizată o cale de reacţie şi anume: principiul paralelismului poziţional dintre transferul de sarcină şi interschimbarea de legătură, principiul micşorării diferenţei de energie care separă orbitalii de frontieră şi principiul creşterii densităţii electronice de frontieră de-a lungul căii de reacţie. Pe baza teoriei orbitalilor moleculari şi a teoriei orbitalilor moleculari de frontieră au fost deduşi noi indici de reactivitate. Ultimul capitol din lucrare, capitolul şapte, este consacrat „Teoriei reacţiilor periciclice" de tipul: cicloadiţii, reacţii electrociclice reacţii sigmatropice şi reacţii cheletrope. Se prezintă modul de construire a diagramelor de corelare orbitale şi a diagramelor de corelare ale stărilor electronice pe baza principiului conservării simetriei orbitale. Capitolul se încheie cu indicarea cîtorva norme privind deducerea şi aplicarea regulilor de selecţie, precum şi cîteva încercări de generalizare a acestor reguli.

În concluzie, lucrarea elaborată de dr. Gh. Surpăţeanu, prin specificul ei, se adresează specialiştilor din domeniul chimiei: cercetători, cadre didactice, studenţi, interesaţi în cunoaşterea aspectelor moderne ale reactivităţii chimice. Este meritul autorului, care într-un număr relativ restrîns de pagini şi folosind un limbaj clar, concis şi accesibil, a reuşit să ofere aspecte fundamentale noi, utile, care stau la baza cunoaşterii reactivităţii chimice.

I. ANGHELACHE

GHEORGHE PANAITESCU
STELIAN DUMITRESCU

Posibilităţi de optimizare a procesului de hidrocracare

C.Z. 665.654

Optimizarea procesului de hidrocracare constă în mare măsură în stabilirea operării optime a reactorului. În lucrare se defineşte funcţia obiectiv, se stabilesc variabilele prin intermediul cărora se poate controla reactorul şi perturbaţiile care pot modifica funcţionarea lui optimă. Sînt prezentate rezultatele unor calcule de optimizare şi sînt discutate efectele perturbaţiilor posibile.

Optimizing the process of hydrocraking, mainly means to find the optimal operation of the reactor. The paper presents a way to define an objective function and to establish the control variables of the reactor as well as the disturbances which could alter optimal operation. Some results of optimum calculation are given and the effect of possible major disturbances are discussed.

Оптимизация процесса гидрокрекинга состоит в большей мере в установлении оптимального оперирования реактора. В данной работе определяется функция объектив, устанавливаются переменные которыми можно контролировать реактор и пертурбации, которые могут влиять на его оптимальную работу. Представлены результаты расчета оптимизации и обсуждаются эффекты возможных пертурбаций.

Performanţele unei instalaţii de hidrocracare sînt determinate în foarte mare măsură de unitatea de reacţie. Dacă reactorul funcţionează optim, operarea restului instalaţiei trebuie subordonată menţinerii indicatorilor procesului cît mai aproape de cei teoretic posibili, calculaţi din performanţele reactorului. Din acest motiv, lucrarea este consacrată în întregime funcţionării optime a reactorului de hidrocracare.

Optimizarea funcţionării unui echipament presupune a răspunde, înainte de toate, la cel puţin trei întrebări: a) ce este aceea funcţionare optimă; b) care sînt variabilele prin intermediul cărora se poate acţiona pentru o funcţionare optimă; c) care sînt perturbaţiile care ar putea deranja funcţionarea optimă.

Răspunsul la prima întrebare este poate cel mai dificil: operarea unei instalaţii are în vedere mai multe obiective, de regulă contradictorii, dintre care trebuie ales unul sau o combinaţie a lor care să reprezinte criteriul unic cantitativ al optimizării, constituit uzual într-o funcţie obiectiv pentru care se caută un extrem, liber sau restricţionat. Alegerea aceasta conţine în sine o doză de subiectivism, şi numai o cunoaştere adîncă a procesului, a echipamentului, a conjuncturii economice etc. poate reduce nota subiectivă la minimum.

Ing. mat. GHEORGHE PANAITESCU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică şi proiectare pentru rafinării — Ploieşti.
Prof. dr. ing. STELIAN DUMITRESCU, Institutul de petrol şi gaze — Ploieşti. Facultatea de utilaj tehnologic.

Variabilele independente ale procesului, prin intermediul cărora se poate acţiona în vederea atingerii funcţionării optime, sînt în general uşor de enumerat. Mai dificilă este precizarea efectului lor specific, a gamelor de valori permise pentru fiecare dintre ele. Apar limitări care, împreună cu un alt gen de restricţii implicînd şi variabile dependente ale procesului, reduc gradele de libertate ale echipamentului optimizat şi complică uzual problema optimizării.

Perturbaţiile, obiectul celei de-a treia întrebări, sînt numeroase şi de natură foarte diferită. Importanţa lor este, de asemenea, foarte diferită, în sensul că nu toate modifică semnificativ funcţionarea echipamentului. De aceea, partea cea mai delicată a răspunsului la întrebarea privind perturbaţiile o constituie clasificarea lor în semnificative sau lipsite de importanţă. Totodată, trebuie stabilit dacă perturbaţiile sînt staţionare sau nestaţionare.

Preliminarii la problema optimizării

În reactorul de hidrocracare are loc transformarea hidrocarburilor grele în hidrocarburi cu masă moleculară mai mică. Adîncimea acestei transformări se stabileşte în raport cu produsele urmărite. Cantitatea de produse dorite poate constitui obiectivul optimizării. În cazul prezentat, s-a considerat că produsul interesant este fracţia cu puncte reale de fierbere între 180 şi 280°C. Produsul astfel definit se propune a fi obţinut în cantitate maximă.

Pentru a pune în discuție variabilele procesului este necesară mai întîi o descriere sumară a reactorului. Reactorul conține un volum de catalizator împărțit în patru secțiuni reprezentînd, în sensul curgerii fluxului material, 15,5; 23,0; 30,5; respectiv 31,0% din total [1]. Amestecul de materie primă și hidrogen care a fost preîncălzit într-un cuptor traversează volumul de catalizator și reacționează cu degajare de energie. Exotermismul pronunțat al procesului face necesară introducerea între cele patru secțiuni de catalizator a unor cantități de hidrogen, la o temperatură aproape de cea ambiantă, care coboară nivelul termic al amestecului de reacție. Fără această temperare, reacția ar duce la temperaturi periculoase, în primul rînd pentru catalizator, dar și pentru materialul vehiculat prin reactor. Rezultă că reacția poate fi controlată prin: debitul de materie primă, temperatura de acces în reactor și debitele de hidrogen în amestec cu materia primă sau introduse între cele patru secțiuni ale stratului de catalizator. Intervin, desigur, unele limitări asupra acestor șase variabile independente ale procesului: debitul de materie primă este limitat fie datorită capacității mijloacelor de vehiculare, fie din cauza cantității limitate de materie primă; hidrogenul disponibil este, de asemenea, limitat; cuptorul necesar procesului nu poate sau nu trebuie să ridice oricît de mult temperatura de preîncălzire. Temperatura în catalizator nu trebuie să pună în pericol calitatea acestuia, ceea ce se traduce în alte restricții impuse unor variabile dependente, deoarece temperatura într-un punct al reactorului depinde de variabilele independente enumerate.

Perturbațiile care pot scoate reactorul dintr-o funcționare optimă deja atinsă sînt: modificarea calității materiei prime, fluctuațiile de temperatură a hidrogenului rece, variația în timp a activității catalizatorului. Importanța lor este diferită și urmează a fi evaluată prin calcul. Despre variația calitativă în timp a catalizatorului se poate afirma că este lentă, atît de lentă încît, pe perioade de timp scurte în raport cu viața catalizatorilor de hidrocracare măsurată uzual în mii de ore, activitatea poate fi considerată constantă. Variația aceasta face necesară reevaluarea din timp în timp a constantelor modelului matematic al reactorului [3].

Optimizarea reactorului de hidrocracare

Avînd în vedere aspectele discutate, s-a elaborat o primă variantă a problemei optimizării reactorului de hidrocracare: să se maximizeze producția de fracțiune 180—280°C:

$$p(D, T_0, d_1, d_2, d_3, d_4) \tag{1}$$

în condițiile:

$$D \leqslant D_M \tag{2}$$

$$d_1/D \geqslant r_m \tag{3}$$

$$d_1 + d_2 + d_3 + d_4 \leqslant d_M \tag{4}$$

$$T(D, T_0, d_1, d_2, d_3, d_4, z) \leqslant T_M \tag{5}$$

S-au notat: D — debitul de materie primă: d — debitele de hidrogen, indicele numeric reprezentînd numărul de ordine al secțiunii de catalizator înaintea căreia se introduce hidrogenul respectiv; T_0 — temperatura de preîncălzire a amestecului de reacție; z — coordonata axială a stratului de catalizator; T — temperatura într-o secțiune transversală a volumului catalitic. D_M, d_M, T_M sînt, respectiv, limitele superioare accesibile sau permise pentru debitul de materie primă, pentru debitele de hidrogen însumate, pentru temperatura din reactor. Cu r_m s-a notat un raport minim permis între hidrogenul primar și materia primă pe care o însoțește la intrarea în reactor.

Funcțiile (1) și (5) nu sînt expresii care să conțină variabilele independente ale procesului; valorile lor pentru o anumită alegere a debitelor și temperaturii de preîncălzire se obțin prin integrarea unui sistem de ecuații diferențiale [3].

Calculele de optimizare au fost efectuate la început pentru cazul alimentării reactorului numai cu materie primă proaspătă, adică nu s-a luat în considerare, deocamdată, posibilitatea recirculării materialului neconvertit. Materia primă proaspătă distilă între 170 și 485°C [5]. Condițiile limitative au fost $D_M = 320$ kg/h, $d_M = 35$ kg/h, $r_m = 0{,}05$ gravimetric, $T_M = 425$°C. Primele rezultate au arătat că se pot obține producții sensibil egale în condiții termice destul de diferite între cele patru secțiuni ale volumului de catalizator, condiții controlabile în principal prin debitele de hidrogen. Este binecunoscut faptul că solicitarea unui catalizator este mai intensă dacă temperatura de lucru este mai ridicată. Așadar, o diferențiere mult prea mare a temperaturilor de lucru în cele patru secțiuni ale stratului catalitic poate duce la durate ale catalizatorului diferențiate, la modificări de activitate diferite în cele patru zone. O asemenea situație trebuie evitată, și pentru aceasta s-a adăugat la problema de optimizare enunțată o restricție suplimentară: „dispersia" temperaturilor medii în cele patru zone să fie minimă. Cantitativ, dacă se notează cu $\bar{T}$ media aritmetică a celor opt temperaturi — de acces și de ieșire — măsurate pentru fiecare zonă de catalizator și, similar, cu $\bar{T}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) media între temperatura de intrare a fluxului material în zona j și de ieșire din aceeași zonă, atunci condiția suplimentară se concretizează în funcția:

$$a = \sum_{j=1}^{4} (\bar{T}_j - \bar{T})^2 \tag{6}$$

al cărui minim se urmărește paralel cu un maxim pentru funcția (1). Paralel, dar nu simultan, deoarece valorile variabilelor de decizie, D, T_0, d_1, d_2, d_3, d_4, care fac maximă producția aproape sigur nu vor face minimă funcția (6). Este necesar, așadar, un compromis care s-a realizat în minimizarea funcției obiectiv:

$$f = \frac{c}{p} + \frac{a}{c} \tag{7}$$

S-a notat cu c o constantă pozitivă cu rol de ponderare a efectelor creșterii producției și scăderii diversității de temperatură pe secțiunile stratului catalitic.

Tabelul 1

c	T_0, °C	D, kg/h	d_1, kg/h	d_2, kg/h	d_3, kg/h	d_4, kg/h	Producția, kg/h	Nr. de evaluări ale funcției obiectiv
10	397,5	319,06	16,17	6,38	6,34	5,49	100,43	14
100	397,4	320,00	16,15	6,38	6,32	5,49	100,75	16

Constanta c se alege în contextul operării reactorului: dacă regimul termic nu este prea mult diferit între cele patru secțiuni ale volumului de catalizator, atunci o creștere a acestei constante face funcția f mai sensibilă la variația producției.

Adăugarea restricției privind temperaturile în lungul reactorului modifică problema astfel: să se minimizeze funcția obiectiv (7) în condițiile (2—5),

Metoda de stabilire a extremului urmărit este aleatoare și adaptivă [2]. Cele șase variabile ale procesului sînt modificate conform relației:

$$a_i = a_{i0} + R_i(2\theta - 1)^k \qquad (8)$$

S-a notat cu θ o variabilă aleatoare cu repartiție uniformă în intervalul (0,1) [4]; k — un exponent întreg, pozitiv și impar și a_{i0} ($i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$) — coordonatele centrului intervalului multidimensional, de întindere $\pm R_i$ în direcția i, în interiorul căruia se evaluează funcția obiectiv. Orice îmbunătățire a funcției (7) face ca valorile curente a_i să ia locul valorilor centrale a_{i0}, așa încît această mobilitate a intervalului multidimensional face metoda adaptivă. Dacă se face exponentul $k = 1$, căutarea este grosieră; $k > 1$ asigură o explorare mai fină, deoarece valorile mai apropiate de centrul intervalului devin mai probabile. Amplitudinile R_i au fost alese de 5% pentru debite, de 5 grade pentru temperatură. Exponentul k ciclează pe mulțimea {1, 3, 5, 7, 9}, ceea ce permite atît localizarea fină a unui extrem, cît și detectarea extremelor alternative, dacă funcția (7) este multimodală.

Restricțiile simple asupra variabilelor independente s-au îndeplinit diferențiat, după cum urmează: dacă debitul de materie primă rezultat din (8) a depășit debitul maxim permis s-a luat $D = D_M$; dacă debitul de hidrogen care însoțește materia primă a fost mai mic decît cel necesar asigurării raportului minim din relația (3) s-a luat $d_1 = r_m D$; dacă restricția (4) privind suma debitelor de hidrogen nu a fost satisfăcută, s-a apelat din nou la relația (8) pentru generarea unei noi combinații de valori ale variabilelor independente ale procesului.

Restricția (5) nu poate fi verificată decît după ce se face integrarea, cel puțin în parte, a modelului matematic al reactorului. S-au eliminat acele combinații (D, T_0, d_1, d_2, d_3, d_4) care au avut ca rezultat depășirea temperaturii maxime permise.

În această nouă și definitivă formulare a problemei de optimizare, s-au continuat și desăvîrșit calculele pentru cazul reactorului fără recirculare. Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 1 și corespund la două situații: $c = 10$ și $c = 100$. Prima situație aduce în prim plan restricția (6), a doua situație relaxează respectiva restricție. Valorile parametrilor sînt foarte puțin diferite de la un caz la celălalt. Tot așa abaterile maxime ale temperaturilor medii pe cele patru secțiuni ale volumului de catalizator, față de media pe întregul reactor, sînt, respectiv, 0,05 și 0,1 grade, ceea ce poate fi un indiciu că restricția (6) poate fi ușor satisfăcută. Numărul de evaluări ale funcției obiectiv indică un acces relativ rapid la condițiile optime.

În orice instalație de hidrocracare materia primă neconvertită, cu masa moleculară mai mare decît a celui mai greu component-produs interesant, se recirculă după separarea de produse. Această recirculare are ca prim și cel mai important efect intrarea mai lentă a instalației în regim staționar, în particular a reactorului de hidrocracare. Ca efect consecutiv, durata calculelor de stabilire a condițiilor de operare optime crește, deoarece stabilirea fiecărui regim staționar necesită un calcul de tip iterativ.

În cazul reactorului de hidrocracare care generează produsul definit de punctele de fierbere cuprinse între 180 și 280°C, aproximativ 25—30% din cantitatea de material de la ieșirea reactorului se recirculă. Considerînd debitul de materie primă la intrarea în reactor constant și impus, s-a ales drept criteriu de convergență a calculului diferența relativă a debitelor pe „componenți" în două iterații consecutive: dacă diferențele respective sînt toate sub 1% regimul staționar este considerat atins. „Componenții fluxului material sînt definiți și aici după masa moleculară medie [3]. Convergența, la acest nivel de precizie, se obține după cel mult patru iterații.

După modificarea algoritmului de calcul în concordanță cu introducerea recirculării, menținînd aceeași calitate pentru materia primă proaspătă și aceeași limitare superioară a debitului la intrarea în reactor, s-a procedat la stabilirea condițiilor optime pentru reactorul cu recirculare. Punctul de pornire a căutării noilor valori ale parametrilor care să minimizeze funcția (7) a fost punctul obținut pentru $c = 100$ în cazul reactorului fără recirculare (tabelul 1). După cincisprezece evaluări ale funcției obiectiv — o evaluare durează în medie aproximativ de două ori mai mult decît în cazul rectorului fără recirculare — valorile parametrilor de operare au rămas practic neschimbate; s-a schimbat numai producția: 104,46 kg/h. Temperaturile în stratul catalitic au scăzut ușor cu pînă la 1,5 grade. Menținerea valorilor variabilelor independente nu are o semnificație deosebită.

Influența celor două perturbații majore — calitatea materiei prime și temperatura hidrogenului rece — s-a studiat modificînd pe rînd variabilele corespunzătoare: mai întîi, s-a extins cu 20% intervalul de distilare a materiei prime menținînd punctul inițial, apoi, revenind la materia primă standard, s-a mărit temperatura hidrogenului rece cu 10 grade. Efectele sînt prezentate sintetic în tabelul 2. În cazul perturbației în calitatea materiei prime, din cauza creșterii vitezelor de reacție în primele secțiuni, condiția de echilibrare a sarcinii pe întregul volum de

Tabelul 2

Perturbație	T_0, °C	D, kg/h	d_1, kg/h	d_2, kg/h	d_3, kg/h	d_4, kg/h	Producția, kg/h	Nr. de evaluări ale funcției obiectiv
—	397,4	320,00	16,15	6,38	6,32	5,49	104,46	15
m.p.	396,2	314,90	15,75	7,16	6,11	5,62	98,42	7
H_2	397,4	319,91	16,00	6,60	6,34	5,52	104,46	10

catalizator duce la scăderea temperaturilor pe prima secțiune prin chiar temperatura de preîncălzire, pe secțiunea a doua prin creșterea debitului de hidrogen rece. Producția de fracțiune 180—280°C înregistrează o scădere de aproximativ 6%, care poate fi recuperată parțial prin relaxarea unora dintre restricții. Perturbația în temperatura hidrogenului rece lasă practic nemodificată producția reactorului. Este necesară numai o redistribuire a hidrogenului — mai puțin alături de materia primă, mai mult între secțiuni — pentru menținerea unui profil de temperatură acceptabil în lungul reactorului. Se poate conchide că, cel puțin în condițiile enunțate, perturbația majoră este fluctuația de calitate a materiei prime.

Concluzii

Funcționarea optimă în regim staționar a reactorului de hidrocracare poate fi realizată utilizînd modelul matematic propus în [3], cu acces suficient de rapid la valorile optime ale variabilelor independente ale procesului.

Investigarea posibilelor perturbații a avut ca rezultat constatarea că variația în calitate a materiei prime are un efect foarte important asupra producției reactorului. Efectul fluctuațiilor de temperatură ale hidrogenului rece se poate contracara relativ ușor prin redistribuirea hidrogenului între cele patru fluxuri de acces la reactor. Producția reactorului este practic neinfluențată de această posibilă perturbație.

Variația în timp a calității catalizatorului face necesară reactualizarea modelului matematic la anumite intervale de timp. Frecvența acestor reevaluări ale constantelor modelului, care pot urmări în principiu metoda din [3], nu poate fi precizată; ea rămîne de stabilit în contextul exploatării practice a unui catalizator dat.

Bibliografie

1. BENNETT, R. N., și BOURNE, K. H. "Symposium on Advances in Distillate and Residual Oil Technology", New York, 1972, p. 11B.
2. HEUCKROTH, M. W., GADDY, J. L. și GAINES, L. D. AIChE J. 22, nr. 4, 1976, p. 744.
3. PANAITESCU, GH. și DUMITRESCU, St. Rev. Chim. 33, Nr. 5, 1982, p. 453.
4. PIKE, M. C. și HILL, I. D. „Collected Algorithms from CACM" editată de Association for Computing Machinery, Inc., New York, Algorithm 266.
5. STANGELAND, B. E. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 13, nr. 1, 1974, p. 71.

Intrat în redacție: 11.VII.1981

recenzii

M. LECA și A. LECA: **Aditivarea lichidelor soluție modernă de economisire a energiei**, Ed. tehnică, 1982, 127 pag.

Fenomenul fizic al aditivării lichidelor (efectul Toms) constă în introducerea în lichide a unor substanțe solubile, de obicei polimeri, în concentrații foarte mici — de ordinul zecilor de părți pe milion — realizîndu-se astfel o reducere considerabilă, cu pînă la 70% a pierderilor de presiune și a energiei de pompare la vehicularea lichidelor, în comparație cu lichidele neaditivate. Se cunoaște faptul că vehicularea lichidelor prin sisteme de conducte, aplicație practică principală a mecanicii fluidelor, necesită un consum corespunzător de energie pentru învingerea rezistențelor hidraulice. Acest consum de energie se poate ridica la valori mari în funcție de natura și proprietățile fizice ale lichidului transportat și de destinația conductei. În contextul actualei crize energetice materiale, care impune reducerea consumurilor energetice, influența menționată a aditivilor asupra mișcării lichidelor a căpătat o importanță crescîndă datorată posibilităților multiple de aplicare practică.

Așa cum reiese din scurtul istoric — prezentat în lucrarea de față în ultimii 15 ani s-au intensificat cercetările și studiile asupra aspectelor teoretice, experimentale și aplicative ale fenomenului aditivării ceea ce a dus la acumularea unui număr însemnat de informații în acest domeniu.

Totodată au devenit tot mai numeroase manifestările științifice internaționale și formele de schimb de informații asupra acestui subiect.

Lucrarea de față prezintă o sinteză a rezultatelor teoretice și practice obținute pe plan mondial în studiul reducerii frecării la curgerea lichidelor cu ajutorul aditivilor.

După o scurtă introducere, în capitolul 2 sînt prezentate, pentru explicarea fenomenelor care apar la mișcarea unui fluid, cîteva noțiuni de bază de curgere a fluidelor. Astfel sînt definite și explicate pe scurt viscozitatea, tipurile și regimurile de curgere, rezistența la frecare și pierderile de presiune la mișcarea unui fluid.

În continuare se descrie fenomenul de reducere a pierderilor de presiune prin aditivare la categoriile de sisteme de aditivi la care s-a observat.

Sînt discutate separat soluțiile diluate de polimeri, soluțiile de coloizi de asociație și suspensiile de materiale și particule fibroase.

Pentru explicarea mecanismului de reducere a pierderilor de presiune pe baza interacțiunii directe dintre particulele aditivului și vîrtejurile de fluid se prezintă comportarea particulelor acestuia în soluție și modificările pe care le suferă în curgerea turburentă. Urmează descrierea propriu-zisă a mecanismului de reducere a pierderilor de presiune la lichidele aditivate, a factorilor care determină mărimea reducerii, a ipotezelor asupra mecanismului procesului precum și a unor procese și fenomene secundare în soluție de aditivi.

În ultimul capitol al lucrării sînt comentate aplicațiile practice ale fenomenului aditivării în următoarele domenii: transportul hidraulic la distanță al lichidelor, sistemele de irigație, instalațiile de stingere a incendiilor, sistemele urbane de canalizare, sistemele de termoficare, propulsia navelor, biomedicina.

Sînt prezentate, de asemenea, rezultatele obținute de autorii acestei lucrări în cadrul studiilor efectuate asupra acestei probleme.

Lucrarea este elaborată pe baza unui material bibliografic riguros selecționat, cuprinde numeroase grafice și tabele care contribuie la înțelegerea problemelor dezbătute

În această formă lucrarea apare ca o încercare reușită de prezentare într-un tot unitar a datelor recente asupra aditivării lichidelor ca soluție modernă de economisire a energiei fiind de mare interes pentru un cerc larg de ingineri și tehnicieni din diferite domenii de activitate.

ELISABETA MARCU

VIRGIL PAMFIL

Modele matematice ale corelațiilor Lockhart-Martinelli

C.Z. 66.001.57

Calculul proceselor ce decurg în condiții de curgere a unui amestec bifazic utilizează în mod frecvent corelațiile Lockhart-Martinelli, care sînt redate cel mai adesea în formă grafică sau tabelară. Ecuațiile folosite în prezent pentru aceste corelații dau erori mari față de datele originale. Lucrarea prezintă pentru fiecare dintre cele două corelații Lockhart-Martinelli, cîte un set de 24 și respectiv 22 noi ecuații, cu precizie superioară. În final se propun ecuațiile care modelează corect corelațiile menționate.

Computations of processes involving two phase-flow, are based on Lockhart-Martinelli correlations, which are commonly available in tabulated or graphical form. But the accuracy of the known equations is rather poor. For each of the two correlations, a set of 24 and 22, respectively, new equations are presented giving a better accuracy. Finally, the best equations to be used are recommanded.

При расчете процессов, протекающих в условиях течения двухфазной смеси применяются обычно корреляции Локхарт-Мартинелли, которые выражаются чаще всего в графическом или табличном виде. Используемые в настоящее время уравнения для этих корреляций дают большую погрешность по сравнению с оригинальными данными. В настоящей работе предлагается для каждой из двух корреляций Локхарт-Мартинелли по одному народу из 24, соответственно 22 новых уравнений повышенной точности. Выявляются уравнения, правильно моделирующие упомянутые корреляции.

Corelațiile Lockhart-Martinelli se folosesc la calculul pierderilor de presiune ale unei faze mixte gaz-lichid și sînt redate cel mai adesea grafic, sub forma $y = f(x)$. Au fost stabilite două astfel de corelații și, anume: $R_L = f(X_{tt})$ și $\varnothing^2 = f(X_{tt})$.

Parametrul X_{tt}, reprezintă raportul energiilor cinetice ale lichidului și gazului (vaporilor) și este definit de relația: $X_{tt} = (\Delta P_L/\Delta P_V)^{0,5}$, unde ΔP_L și ΔP_V sînt pierderile de presiune ale lichidului și, respectiv, vaporilor.

Introducînd ecuațiile pertinente pentru ΔP_L și ΔP_V, după simplificări se obține:

$$X_{tt} = \left(\frac{G_L}{G_V}\right)^{0,9} \left(\frac{\rho_G}{\rho_V}\right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0,1} \text{ sau}$$

$$X_{tt} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^{0,9} \left(\frac{\rho_G}{\rho_V}\right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_V}\right)^{0,1}$$

unde:

G_L și G_V sînt debitul de lichid, respectiv de vapori;

ρ_L și ρ_V — greutatea volumetrică a lichidului, respectiv a vaporilor;

μ_L și μ_V — viscozitatea lichidului, respectiv a vaporilor;

x — fracția de vapori în amestec.

Prima corelație $R_L = f(X_{tt})$, exprimă dependența față de parametrul X_{tt} a fracției volumetrice de lichid R_L, conținută în amestecul bifazic. Această fracție volumetrică de lichid (liquid hold-up) nu este o funcție care depinde numai de raportul lichid-gaz, datorită fenomenului de alunecare dintre faze, la curgerea bifazică. Cunoscînd valoarea reală a fracției volumetrice de lichid R_L, se poate calcula greutatea volumetrică a amestecului bifazic $\rho_B = \rho_L R_L + \rho_V(1 - R_L)$ și, mai departe, pierderea de presiune statică $\Delta P_{SB} = \rho_B H$, unde H, este înălțimea piezometrică. Valoarea R_L servește, de asemenea, la calculul componentei pierderilor de presiune prin accelerație, în cazul în care în timpul curgerii se modifică compoziția fazei mixte ca urmare a unui proces paralel de transfer termic sau datorită variațiilor de presiune (de exemplu în țevile fierbătoarelor).

Cea de-a doua corelație $\Phi^2 = f(X_{tt})$, servește la calculul pierderilor de presiune prin frecare la curgerea unui sistem bifazic, conform relației $\Delta P_{FB} = \Delta P_L \Phi^2$.

Aplicarea corelațiilor Lockhart-Martinelli la calculul fierbătoarelor cu termosifon ale coloanelor de distilare, al cazanelor de abur, sau în vederea optimizării conductelor, necesită exprimarea lor prin ecuații matematice care să permită implementarea calculelor pe calculator.

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București

Într-o lucrare anterioară [1], sînt prezentate următoarele ecuații, transcrise echivalînd notațiile:

$$R_L = 0{,}43 - 0{,}34/(0{,}8 + X_{tt}) \quad (1)$$

$$\text{și } \Phi^2 = 0{,}4 - 18/(0{,}037 - X_{tt}) \quad (2)$$

De asemenea, în [2], este prezentată ecuația:

$$Y = \frac{\Delta P_B}{\Delta P_v} = \left(\exp^{1{,}4659 + 0{,}4914 \ln X + 0{,}0489(\ln X)^2 - 0{,}0003487(\ln X)^3}\right)^2$$

care este echivalentă cu:

$$\Phi^2 = \left(\exp^{(1{,}4659 + 0{,}4914 \ln X_{tt} + 0{,}0498(\ln X_{tt})^2 - 0{,}0003487(\ln X_{tt})^3}\right)^2 / X_{tt} \quad (3)$$

Folosind un algoritm deosebit de eficient pentru modelarea matematică a datelor experimentale [4] și extrăgînd valorile x_i; y_i corespunzătoare celor două corelații Lockhart-Martinelli din [3], în care aceste corelații sînt prezentate grafic la o scară mărită, s-au obținut mai multe ecuații noi, a căror precizie este superioară ecuațiilor de referință.

Ecuații noi ale corelației $R_L = f(X_{tt})$

Au fost selectate 24 de ecuații a căror abatere procentuală medie în valoare absolută S nu depășește 4%, așa cum rezultă din tabelul 2, în care sînt arătate și abaterile față de punctele utilizate la sinteza ecuațiilor.

Ecuațiile prezentate în ordine crescătoare a preciziei sînt:

$$R_L = (1 + 0{,}2526 \ln X_{tt})/(4{,}5328 - 1{,}2258 \ln X_{tt}) \quad (1)$$

$$R_L = X_{tt}^{1,5}(1 - 0{,}0546 X_{tt})/(0{,}197 + 3{,}9274 X_{tt}) \quad (2)$$

$$R_L = X_{tt}^{0,5}/(4{,}491 + 0{,}02786/X_{tt} + 0{,}00703/X_{tt}^2) \quad (3)$$

$$R_L = X_{tt}^{1,5}/(0{,}20571 + 3{,}87128 X_{tt} + 0{,}284 X_{tt}^2) \quad (4)$$

$$R_L = \exp^{(0{,}265745 \ln X_{tt} - 1{,}473)/(1 + 0{,}12364 X_{tt})} \quad (5)$$

$$R_L = (48{,}56 X_{tt} - 1)/X_{tt}^{0,5}(209{,}56 + 5{,}873 X_{tt}) \quad (6)$$

$$R_L = \exp^{0{,}31684 X_{tt}^{0,5} - 0{,}545563/X_{tt}^{0,5} - 1{,}262} \quad (7)$$

$$R_L = \exp^{(-1{,}807 - 0{,}246228/X_{tt})/X_{tt}^{0,5}(1 + 3{,}7153/X_{tt})} \quad (8)$$

$$R_L = ((8{,}211 X_{tt}^3 - 0{,}142243 X_{tt}^5)/(1 + 156{,}03 X_{tt}^2))^{0.5} \quad (9)$$

$$R_L = ((0{,}124 X_{tt}^{1,5} - 0{,}002 X_{tt}^{0,5})/(1 + 1{,}3135 X_{tt}))^{0,5} \quad (10)$$

$$R_L = ((0{,}0528 X_{tt} - 0{,}00128)/(1 + 0{,}0263/X_{tt}))^{0,5} \quad (11)$$

$$R_L = (0{,}052432 X_{tt} - 0{,}002334 + 0{,}000028/X_{tt})^{0,5} \quad (12)$$

$$R_L = \exp^{(-0{,}429 - 2{,}42 X_{tt}^{0,5})/(X_{tt}^{0,5} + 0{,}93 X_{tt})} \quad (13)$$

$$R_L = (X_{tt}^{0,5} - 0{,}01876/X_{tt}^{0,5})/(4{,}3812 + 0{,}181/X_{tt}) \quad (14)$$

$$R_L = 0{,}229 X_{tt}^{0,5} - 0{,}005311/X_{tt}^{0,5} + 0{,}000021/X_{tt}^{1,5} \quad (15)$$

$$R_L = (0{,}229 X_{tt}^{0,5} - 0{,}004297/X_{tt}^{0,5})/(1 + 0{,}004292/X_{tt}) \quad (16)$$

$$R_L = 0{,}05136 X_{tt} - 0{,}00127 X_{tt} \ln X_{tt} - 0{,}004216 X_{tt} (\ln X_{tt})^2 \quad (17)$$

$$R_L = (0{,}342255 X_{tt}^{0,5} - 0{,}0471)/(1 + 0{,}297 X_{tt}^{0,5}) \quad (18)$$

$$R_L = (0{,}4764 + 0{,}1106 \ln X_{tt} + 0{,}002443 (\ln X_{tt})^2)^2 \quad (19)$$

$$R_L = 0{,}22974 X_{tt}^{0,5} - 0{,}0057792 X_{tt}^{0,5} \ln X_{tt} - 0{,}01345 X_{tt}^{0,5} (\ln X_{tt})^2 \quad (20)$$

$$R_L = ((0{,}4763 + 0{,}0994 \ln X_{tt})/(1 - 0{,}023 \ln X_{tt}))^2 \quad (21)$$

$$R_L = ((0{,}0881 X_{tt}^{0,5} - 0{,}0018723/X_{tt}^{0,5})/(1 + 0{,}63706/X_{tt}))^{0,5} \quad (22)$$

$$R_L = (7{,}6057 X_{tt}^{0,5} - 1)/(23{,}136 + 6{,}05123 X_{tt}^{0,5}) \quad (23)$$

$$R_L = -0{,}040921 + 0{,}32041 X_{tt}^{0,5} - 0{,}0509 X_{tt} \quad (24)$$

Ecuații noi ale corelației $\Phi^2 = f(X_{tt})$

Au fost selectate 22 de ecuații a căror abatere procentuală medie în valoare absolută S nu depășește 4%, așa cum rezultă din tabelul 3, în care sînt arătate și abaterile față de punctele utilizate la sinteza ecuațiilor.

Ecuațiile prezentate în ordine crescătoare a preciziei sînt:

$$\Phi^2 = ((1{,}5134735 + 3{,}338554 X_{tt})/(X_{tt} + 0{,}1219 X_{tt}^2))^2 \quad (1)$$

$$\Phi^2 = (1{,}0189 X_{tt} + 1{,}9418 X_{tt}^{1,5} + 1{,}321555 X_{tt}^2)^2 \quad (2)$$

$$\Phi^2 = ((0{,}14 + 3{,}9562 X_{tt})/(X_{tt}^{1,5} - 0{,}0551 X_{tt}^{2,5}))^2 \quad (3)$$

$$\Phi^2 = 2{,}7531434 + 14{,}43143/X_{tt} + 1{,}5277/X_{tt}^2 \quad (4)$$

$$\Phi^2 = (1 + 157{,}6 X_{tt}^2)/(8{,}57 X_{tt}^3 - 0{,}1752 X_{tt}^5) \quad (5)$$

Tabelul 1

ECUAȚII DE REFERINȚĂ. ABATERI PROCENTUALE ÎN VALORI ABSOLUTE

i	$R_L = f(X_{tt})$		EC. 1	$\Phi^2 = f(X_{tt})$		ECUAȚIA	
	X_{tt}	R_L		X_{tt}	Φ^2	2	3
1	0,03	0,0130	56,626	0,06	775	1,033	6,725
2	0,05	0,0300	0,000	0,10	320	10,589	3,325
3	0,07	0,0415	5,553	0,16	147	0,176	14,821
4	0,09	0,0505	4,995	0,22	99	0,242	10,903
5	0,15	0,0730	1,226	0,28	73	2,019	10,089
6	0,30	0,1170	3,341	0,34	58	3,114	8,700
7	0,45	0,1510	4,636	0,40	48	4,139	7,821
8	0,65	0,1845	5,971	0,46	41	4,764	6,974
9	0,75	0,1990	5,852	0,60	28	15,613	15,583
10	0,85	0,2125	5,383	0,90	22	3,375	4,971
11	1,50	0,2755	2,427	1,50	13	2,281	2,912
12	3,50	0,3800	7,650	3,50	7	20,031	12,742
S			8,638			5,615	8,797

Tabelul 2

ECUAȚII NOI ALE CORELAȚIEI $R_L = f(X_{tt})$. ABATERI PROCENTUALE ÎN VALORI ABSOLUTE

i	$R_L = f(X_{tt})$		ECUAȚIA					
	X_{tt}	R_L	1	2	3	4	5	6
1	0,03	0,0130	0,572	26,708	0,716	24,091	10,220	3,249
2	0,05	0,0300	1,188	5,546	5,161	6,826	9,282	1,452
3	0,07	0,0415	1,501	5,818	0,827	6,655	6,322	4,077
4	0,09	0,0505	3,647	3,369	4,811	3,912	2,255	5,903
5	0,15	0,0730	4,020	0,391	6,348	0,381	3,490	5,627
6	0,30	0,1170	0,995	0,442	0,424	0,845	3,987	0,198
7	0,45	0,1510	4,057	0,734	3,155	0,306	2,093	2,982
8	0,65	0,1845	4,529	0,376	3,963	0,057	1,345	3,695
9	0,75	0,1990	4,586	0,393	4,149	0,151	0,793	3,936
10	0,85	0,2125	4,604	0,528	4,291	0,367	0,158	4,174
11	1,50	0,2755	0,809	0,559	1,480	0,253	1,079	2,491
12	3,50	0,3800	15,651	0,026	9,425	0,011	1,935	3,289
S			3,847	3,741	3,729	3,655	3,580	3,423

i	ECUAȚIA								
	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	1,401	2,320	7,250	28,846	2,543	0,856	13,331	0,113	0,430
2	11,698	6,220	9,425	1,469	0,584	2,968	8,157	1,840	2,190
3	5,647	0,840	3,736	3,314	0,926	0,400	5,941	0,559	0,378
4	0,030	3,351	1,816	2,022	2,604	2,815	2,394	2,598	2,541
5	7,184	5,809	7,351	0,291	2,940	3,579	2,430	3,091	3,219
6	6,297	0,241	3,679	0,471	1,123	0,733	2,396	1,208	0,963
7	2,814	3,120	0,160	0,283	3,496	3,296	0,674	3,728	3,452
8	0,689	3,428	0,873	0,196	3,423	3,362	0,335	3,767	3,470
9	0,310	3,369	1,216	0,113	3,319	3,304	0,001	3,701	3,396
10	1,272	3,299	1,532	0,134	3,232	3,253	0,421	3,641	3,333
11	2,977	0,067	0,168	0,020	0,435	0,284	0,557	0,093	0,243
12	0,675	6,233	0,215	0,002	12,307	12,015	0,095	11,618	12,007
S	3,416	3,191	3,118	3,097	3,078	3,072	3,061	2,997	2,969

i	ECUAȚIA								
	16	17	18	19	20	21	22	23	24
1	0,178	15,993	10,917	8,355	12,727	7,508	8,721	0,939	0,368
2	1,886	1,877	8,022	6,972	5,835	7,021	4,334	4,625	6,070
3	0,609	0,651	2,937	3,984	4,379	3,861	3,429	1,392	2,921
4	2,703	2,851	1,036	0,379	1,586	0,193	1,031	1,720	0,237
5	3,274	4,233	4,972	3,904	2,019	4,108	2,322	4,606	3,475
6	0,977	1,258	3,167	2,797	1,679	2,911	2,383	2,299	1,968
7	3,485	0,971	0,762	0,551	0,302	0,600	1,092	0,106	0,072
8	3,513	1,192	0,051	0,148	0,388	0,150	0,946	0,710	0,100
9	3,443	1,355	0,370	0,584	0,219	0,603	0,594	1,064	0,309
10	3,382	1,581	0,846	1,075	0,071	1,107	0,106	1,470	0,604
11	0,185	0,440	0,990	1,233	0,107	1,298	0,833	1,195	0,128
12	11,937	2,275	0,319	0,753	0,851	0,722	2,045	1,034	0,093
S	2,964	2,889	2,866	2,561	2,514	2,507	2,320	1,763	1,362

$$\Phi^2 = 0{,}497\,X_{tt} + 18{,}4/X_{tt} + 0{,}1036/X_{tt}^3 \quad (6)$$

$$\Phi^2 = (12{,}3866 + 6{,}1424/X_{tt} + 0{,}27/X_{tt}^2)/X_{tt}^{0{,}5} \quad (7)$$

$$\Phi^2 = ((19{,}37 + 7{,}48281/X_{tt})/(5{,}14445 + X_{tt}))^2 \quad (8)$$

$$\Phi^2 = (X_{tt}^{0{,}5}(154{,}41 + 9{,}842381\,X_{tt})/(38{,}62\,X_{tt} - 1))^2 \quad (9)$$

$$\Phi^2 = \exp^{(0{,}91+4{,}33\,X_{tt}^{0{,}5})/(X_{tt}^{0{,}5}+0{,}788\,X_{tt})} \quad (10)$$

$$\Phi^2 = \exp^{2{,}8971 - 0{,}914234\ln X_{tt} + 0{,}144594(\ln X_{tt})^2} \quad (11)$$

$$\Phi^2 = 1/(0{,}093738\,X_{tt} - 0{,}023536\,X_{tt}^{1{,}5} - 0{,}016759\,X_{tt}^{0,}) \quad (12)$$

$$\Phi^2 = (0{,}154076/X_{tt}^{1\,5} + 3{,}88623/X_{t}^{0\,5} + 0{,}291366\,X_{tt}^{0\,5})^2 \quad (13)$$

$$\Phi^2 = ((52{,}51 + 2{,}51458/X_{tt})/(13{,}917\,X_{tt}^{0\,5} - X_{tt}^{1{,}5}))^2 \quad (14)$$

$$\Phi^2 = ((20{,}4542 + 6{,}76545\,X_{tt}^{0{,}5})/(7{,}25175\,X_{tt}^{0{,}5} - 1))^2 \quad (15)$$

$$\Phi^2 = \exp^{(2{,}91384+0{,}3588586\ln X_{tt})/(X_{tt}^{0{,}5} - 0{,}0636688\,X_{tt}^{0{,}5}\ln X_{tt})} \quad (16)$$

$$\Phi^2 = (2{,}787714 + X_{tt})/(0{,}08721 - 0{,}0018655/X_{tt}) \quad (17)$$

$$\Phi^2 = (11{,}5 + 6{,}68/X_{tt})/(X_{tt}^2 - 0{,}02124386\,X_{tt}) \quad (18)$$

Tabelul 3

ECUAȚII NOI ALE CORELAȚIEI $\Phi^2 = f(X_{tt})$. ABATERI PROCENTUALE ÎN VALORI ABSOLUTE

i	$\Phi^2 = f(X_{tt})$		ECUAȚIA 1	2	3	4	5	6
1	0,06	775	3,747	11,142	14,351	13,852	9,266	1,466
2	0,10	320	4,091	2,537	9,342	6,300	6,041	10,100
3	0,16	147	7,194	7,168	1,012	3,827	2,375	4,495
4	0,22	99	0,024	3,020	0,764	0,924	4,396	5,566
5	0,28	73	2,067	2,156	0,223	1,068	2,586	3,309
6	0,34	58	3,535	0,992	0,482	0,713	1,387	1,841
7	0,40	48	3,918	0,447	0,984	0,791	0,088	0,363
8	0,46	41	3,908	0,024	1,320	0,842	0,873	0,731
9	0,60	28	6,530	9,231	11,744	10,889	12,225	12,320
10	0,90	22	6,975	7,806	5,470	6,026	4,812	4,375
11	1,50	13	3,915	0,932	0,069	0,408	0,861	0,346
12	3,50	7	0,190	0,487	0,043	0,016	0,196	0,001
S			3,841	3,821	3,817	3,805	3,759	3,743

i	ECUAȚIA 7	8	9	10	11	12	13	14
1	1,104	7,202	9,309	9,309	3,839	9,989	9,930	0,157
2	0,816	7,875	0,047	0,047	0,049	6,145	6,970	1,293
3	5,754	1,273	3,134	3,134	7,001	0,220	1,909	4,566
4	0,026	3,055	1,747	1,747	1,789	2,239	0,694	0,048
5	1,085	1,623	2,118	2,118	0,474	1,382	0,131	0,534
6	1,859	0,861	2,437	2,437	0,874	1,092	0,101	1,282
7	1,742	0,096	2,120	2,120	1,488	0,512	0,282	1,459
8	1,383	0,833	1,739	1,739	1,916	0,075	0,571	1,590
9	9,730	12,028	8,977	8,977	7,212	10,498	10,974	7,902
10	4,648	4,310	6,242	6,242	9,154	6,022	5,760	8,841
11	3,380	1,888	1,679	1,679	1,466	0,109	0,451	2,347
12	11,565	0,933	0,087	0,087	3,334	0,173	0,011	6,562
S	3,591	3,498	3,303	3,303	3,216	3,205	3,141	3,048

i	ECUAȚIA 15	16	17	18	19	20	21	22
1	4,684	5,811	0,353	0,187	0,135	5,085	3,800	0,987
2	4,609	1,092	1,768	1,737	1,490	5,096	1,407	2,118
3	1,009	6,260	4,316	4,439	4,094	1,530	5,432	3,243
4	2,210	1,450	0,351	0,197	0,425	1,400	0,792	1,074
5	1,701	0,477	1,116	0,942	0,930	0,923	0,025	1,322
6	1,521	0,567	1,941	1,754	1,552	0,925	0,834	1,656
7	0,915	0,918	2,086	1,889	1,583	0,559	1,034	1,394
8	0,372	1,119	2,088	1,882	1,554	0,279	1,115	1,078
9	10,607	8,529	7,952	8,193	8,362	10,039	8,746	9,552
10	5,047	7,655	7,363	7,140	7,748	6,493	7,306	5,920
11	2,287	0,080	1,380	1,641	0,245	0,136	0,285	1,873
12	0,822	0,776	2,732	3,014	4,829	0,410	0,621	0,326
S	2,982	2,894	2,787	2,751	2,746	2,740	2,616	2,545

$$\Phi^2 = (3{,}6366/X_{tt} + 3{,}7426/X_{tt}^2 + 0{,}18356/X_{tt}^3)^2 \quad (19)$$

$$\Phi^2 = 1/X_{tt}\,(0{,}0537 - 0{,}003567 \ln X_{tt} - 0{,}0054664\,(\ln X_{tt})^2) \quad (20)$$

$$\Phi^2 = \exp^{(2{,}9178 + 0{,}54737 \ln X_{tt} + 0{,}03071\,(\ln X_{tt})^2)/X_{tt}^{0{,}5}} \quad (21)$$

$$\Phi^2 = \exp^{(2{,}93369 - 0{,}57117 \ln X_{tt})/(1 + 0{,}113207 \ln X_{tt})} \quad (22)$$

Concluzii

Modelarea matematică a corelațiilor Lockhart-Martinelli reprezintă una dintre aplicațiile algoritmului pentru sinteza ecuațiilor (4), ceea ce (urmărind demonstrarea eficacității sale) explică numărul mare de noi ecuații prezentate.

Rezultatul practic al aplicației îl constituie, însă, ecuația nr. 24 pentru $R_L = f(X_{tt})$ și ecuația nr. 22 pentru $\Phi^2 = f(X_{tt})$, care, avînd precizie net superioară, se recomandă a înlocui ecuațiile de referință utilizate în prezent.

Bibliografie

1. PAMFIL, V. și POPA, S., Rev. Chimie, **32**, nr. 7, 1981, p. 666.
2. BLACKWELL, W. W., Chem. Engng., sept. 7, 1981, p. 121.
3. FAIR, J. R., Petroleum Refiner, febr., 1960, p. 105.
4. PAMFIL, V., Rev. Chimie, **34**, nr. 6, 1983, p. 511.

Intrat în redacție: 25.XI.1982

SOLOMON STERNBERG
GHEORGHE—ALEXANDRU MATEESCU
CLARIDA DOBOŞ
ELENA COMĂNESCU

Formarea electrochimică a plăcilor acumulatorului acid cu plumb

C.Z. 621.355.7

Se prezintă teoria încărcării electrozilor acumulatoarelor cu plumb și datele experimentale obținute privind optimizarea regimului de formare. Scăderea concentrației soluției de acid sulfuric, utilizată la formare, pînă la 4,5%, nu afectează calitățile fizico-chimice ale plăcilor și nici capacitatea de descărcare a acestora. S-au investigat și influențele adaosurilor de acid fosforic, acid boric și fosfat de cobalt, în electrolitul de formare, asupra caracteristicilor electrozilor și performanțelor bateriilor.

The paper presents the theory of loading the electrodes of the lead accumulators and the experimental data obtained regarding the optimization of the forming regime. The decrease of the concentration used for forming, down to 4.5% does not influence the physico-chemical qualities of the plates or their unloading capacity. The influence of phosphoric acid, boric acid and cobalt phosphate addings to the forming electrolyte, on the characteristics of the electrodes and on the performances of the batteries was investigated, too.

Излагаются теория зарядки электродов свинцовых аккумуляторов и экспериментальные данные по оптимизации режима формования. Понижение концентрации серной кислоты, используюемый при формовании, до 4,5% не отражается на физико-химические свойства пластинок и их способность к разрядке. Изучалось также влияние добавок фосфорной кислоты борной кислоты и фосфата кобальта в электролит формования на характеристики электродов и показатели батарей.

În domeniul acumulatoarelor cu plumb, a căror densitate energetică este mică (circa 30 Wh/kg) și al căror număr de cicluri este redus, se fac cercetări care urmăresc realizarea unei densități energetice de 50 Wh/kg și a unui număr minim de 800 de cicluri încărcare-descărcare.

Cercetările axate pe perfecționarea acumulatoarelor cu plumb, pentru ridicarea performanțelor, sînt justificate de existența unor capacități industriale de producție relativ mari și de experiența acumulată în fabricarea acestora, trecerea la fabricarea unor tipuri noi de acumulatoare cu plumb făcîndu-se mai ușor decît în cazul unor acumulatoare care folosesc alte materiale drept electrozi și electrolit.

Cu toate acestea, cercetările axate pe realizarea altor tipuri de acumulatoare se desfășoară la fel de intens [1].

În vederea îmbunătățirii unor parametri ai acumulatoarelor cu plumb, ca: densitatea energetică (Wh/kg), puterea specifică (W/kg) și numărul de cicluri de încărcare — descărcare, cercetările sînt axate pe folosirea unor mase active pentru electrozi, care alături de oxizii de plumb conțin și alți oxizi, și pe elaborarea unor tehnologii adecvate de formare pentru acești noi electrozi [2].

În lucrare se face o prezentare teoretică a încărcării electrozilor acumulatoarelor cu plumb și se expun datele experimentale obținute referitoare la optimizarea regimului de formare.

S-a urmărit și efectul scăderii concentrației acidului asupra calității plăcilor formate și a capacității de descărcare a acestora.

Aspecte teoretice

Procesul de formare a plăcilor pentru acumulatoare cu plumb are ca scop transformarea pastei uscate, maturizate, constituită în principal din oxid de plumb, sulfați bazici de plumb și plumb metalic, în masă activă pozitivă și negativă, respectiv în bioxid de plumb și plumb metalic spongios. Această transformare se realizează punînd electrozii, sub acțiunea curentului electric continuu, într-o soluție apoasă de acid sulfuric.

Cele mai multe recomandări în problema regimului de încărcare a electrozilor acumulatoarelor electrice se bazează pe date empirice, fără o prezentare teoretică a mecanismului proceselor de încărcare.

Dr. doc. ing. SOLOMON STERNBERG, Institutul politehnic — București Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
Ing. GHEORGHE-ALEXANDRU MATEESCU, ing. CLARIDA DOBOȘ și ing. ELENA COMĂNESCU, Întreprinderea „Acumulatorul" — București.

Lipsa unei teorii a încărcării electrozilor care să permită evaluarea caracterului schimbării în timp a potențialului $E(\tau)$ și a curentului $I(\tau)$ pentru toată durata încărcării și, de asemenea, aprecierea dependenței cantității de electricitate de timp influențează asupra desfășurării procesului de încărcare.

Woodbridge [3], utilizînd numeroase date experimentale obținute pentru acumulatoarele cu plumb, propune, pentru regimul de încărcare cu degajare redusă de gaz, ecuația:

$$I = I_0 e^{-\tau} \tag{1}$$

Valoarea inițială I_0 trebuie să fie numeric egală, în acest caz, cu capacitatea de descărcare a acumulatorului Qd (Ah).

Deci, valoarea curentului de încărcare, scrisă sub formă integrală este:

$$I = Q\text{d} - Q \tag{2}$$

unde:

$$Q = \int_0^\tau I \, \text{d}\tau$$

este cantitatea de electricitate consumată la momentul τ.

În lucrarea lui Dasoian și Aguf [4] se prezintă ecuația lui Incenko, care descrie modul de variație a curentului pentru o încărcare în condiții potențiostatice a electrodului negativ al acumulatoarelor cu plumb:

$$I = I_f + (I_0 - I_f)e^{-x\tau} \tag{3}$$

unde:

I_f este valoarea finală a curentului de încărcare;

x — constantă care caracterizează viteza de variație a curentului:

$$x = -\frac{\text{d} \ln(I - I_f)}{\text{d}\tau}$$

Ecuația (3) devine identică cu (1) pentru $I_f = 0$ și $x = 1$.

Comparînd ecuațiile (1) și (2), cînd $Q \to Q_\text{d}$ pentru $\tau \to \infty$ și pentru oricare valoare a lui τ pentru care $Q < Q_\text{d}$, ecuația (3) este adevărată numai dacă $\lim Q = \infty$, ceea ce arată că a conduce procesul de încărcare după ecuația lui Woodbridge este imposibil.

Ecuația (3), după cîte se pare, tolerează o anumită supraîncărcare ($Q > Q_\text{d}$).

În lucrarea lui Lîzlov și colaboratorii [5] sînt prezentate ecuațiile de bază ale procesului de încărcare a electrozilor acumulatorului acid cu plumb.

Curentul de încărcare este prezentat ca o sumă a curenților parțiali care concură la procesul de încărcare (oxidarea sau reducerea masei active a electrozilor) $I_c(\tau)$ și a proceselor secundare (de obicei, degajarea hidrogenului sau a oxigenului) $I_g(\tau)$:

$$I_{(\tau)} = I_c(\tau) + I_g(\tau) \tag{4}$$

Mărimile I_c și I_g se stabilesc în funcție de densitățile de curent corespunzătoare proceselor, depinzînd (pentru concentrația constantă a electrolitului) de potențialele de electrod: $i_c(\varphi)$ și $i_g(\varphi)$ și aria suprafeței electrodului pe care se produc aceste procese, care se consideră că este cunoscută.

Se face presupunerea că toată suprafața electrodului considerat constă din două părți, dintre care pe una se petrece procesul de încărcare esențial Se $\theta (0 \leqslant \theta \leqslant 1)$, iar pe cealaltă degajarea de gaz Se $(1 - \theta)$.

Se presupune în continuare că toată suprafața sa este echipotențială.

Se menționează că împărțirea suprafeței echipotențiale în două părți este formală. Este posibilă tratarea cea mai generală, conform căreia pe suprafața θ se petrec în paralel procesele de încărcare și degajare de gaze.

Se poate scrie, deci, ecuația (4) sub forma:

$$I(\tau) = i_c(\varphi)Se\theta(Q_c) + I_g(\varphi)Se[1 - \theta(Q_c)] \tag{5}$$

unde:

$Q_c = \int_0^\tau I_c \, \text{d}\tau$ este capacitatea de încărcare a electrodului.

Rezultă că

$$\frac{\text{d}Q_c}{\text{d}\tau} = Q_c' = i_c(\varphi)Se\theta(Q_c)$$

Dacă se determină i_g din egalitatea:

$$\frac{i_c}{i_g} = \mu(i_c),$$

se poate transcrie ecuația (5) sub forma:

$$I(\tau) = Q_c' + u(i_c)Se[1 - \theta(Q_c)] \tag{6}$$

Rezolvarea acestei ecuații diferențiale cu $\theta(Q_c)$ și $u(i_c)$ cunoscute, pentru $I(\tau)$ dat permite să se calculeze dependența funcției $Q_c(\tau)$ de un regim de sarcină determinat.

Comparînd apoi valorile Q_c și Q este ușor de evaluat coeficientul de încărcare a electrozilor:

$$k(\tau) = Q/Q_c$$

În multe cazuri, se poate presupune că fracțiunea de suprafață θ pe care se petrece procesul de încărcare crește liniar cu creșterea gradului de încărcare a electrodului, adică:

$$\theta(Q_c) = 1 - \frac{Q_c}{Q_e} \tag{7}$$

unde Q_e este cantitatea totală de electricitate implicată în procesul de bază.

Unul dintre cazurile particulare de aplicare a ecuațiilor procesului de încărcare a electrozilor, prezentat în lucrarea [5], este cel al regimului potențiostatic de sarcină.

Condiția de constanță a potențialului de electrod ($\varphi = \text{const.}$) este echivalentă cu constanța valorilor i_c și i_g.

Folosind relația (7) se poate scrie:

$$Q_c' = i_c S_e \theta = i_c S_e \left(1 - \frac{Q_c}{Q_e}\right) \tag{8}$$

De unde la $i_c = \text{const.}$:

$$Q_c = Q_e\left(1 - e^{-i_c\tau/q_e}\right) \tag{9}$$

unde $q_e = \dfrac{Q_e}{S_e}$ este capacitatea specifică a electrodului.

În conformitate cu ecuațiile (5) și (9), densitatea efectivă a curentului de încărcare, $i_{ef} = I/S_e$, va fi:

$$i_{ef} = (i_c - i_g)e^{-i_c\tau/q_e} + i_g \tag{10}$$

Ecuația (10), care descrie scăderea exponențială a curentului de încărcare la $\varphi = \text{const.}$, coincide ca formă cu ecuația (3), la:

$$x = i_c/q_e,\ I_f = i_g S_e \text{ și } I_0 = i_c S_e$$

Ultimele două condiții arată că la începutul încărcării ($\tau = 0$) tot curentul este concentrat pe procesul de bază, iar la sfîrșit, pe cel de degajare de gaze.

Acest rezultat corespunde numeroaselor observații experimentale.

Din ecuațiile (7) și (9) rezultă că la $\varphi = \text{const.}$:

$$\theta = \exp\ (-i_c/q_e) \tag{11}$$

viteza de scădere a θ (τ) în cursul încărcării, conform ecuației (11), crește cu creșterea lui i_c (φ), adică cu creșterea potențialului de încărcare și scade cu creșterea capacității specifice a electrodului (q_e).

Partea experimentală

Rezultatele care vor fi analizate în continuare au fost obținute prin studierea încărcării plăcilor acumulatorului acid cu plumb (așa-numita formare electrochimică) atît în soluții de acid sulfuric de diferite concentrații, cît și în soluții de acid sulfuric cu diferite adaosuri. Aceste adaosuri au fost: acidul fosforic, acidul boric și fosfatul de cobalt.

Pentru determinări s-au utilizat plăci pozitive și negative maturizate cu dimensiunile 142×124× ×1,9 mm și, respectiv, 142×124×1,7 mm. Raportul dintre cantitatea de material activ din placa pozitivă și cea negativă pentru tipurile de plăci studiate a fost de 1,23.

Suportul masei active (grătarul) a fost un aliaj de plumb cu 7,5% Sb.

Densitatea curentului de formare, cît și celelalte detalii legate de efectuarea experimentărilor sînt asemănătoare cu cele descrise anterior [6, 7].

La efectuarea lucrărilor s-au ales cuve de sticlă (280×215×330 mm), pentru a se putea urmări și vizual efectele desfășurării procesului de formare electrochimică.

Se menționează faptul că s-a utilizat o densitate de curent cu 80% mai mare decît necesarul teoretic, ținînd seama de pierderile de curent ce se datoresc creșterii temperaturii și degajării gazelor. Pentru toate determinările efectuate, conectarea curentului s-a făcut la 1/2 oră de la imersarea plăcilor în electrolit.

Au fost înregistrate potențialele plăcilor pozitive și tensiunea celulei. Pentru efectuarea analizelor chimice și de porozitate, plăcile pozitive în diferite stadii de formare, au fost spălate cu apă distilată și uscate la 80°C. Din masa activă astfel pregătită au fost obținute probe medii care au fost supuse analizelor.

Interpretarea rezultatelor

Primele determinări și-au propus studierea influenței concentrației electrolitului de formare asupra calității maselor active pozitive și negative pentru plăcile acumulatoarelor acide cu plumb, în scopul stabilirii unei concentrații optime pentru care formarea este cea mai eficientă.

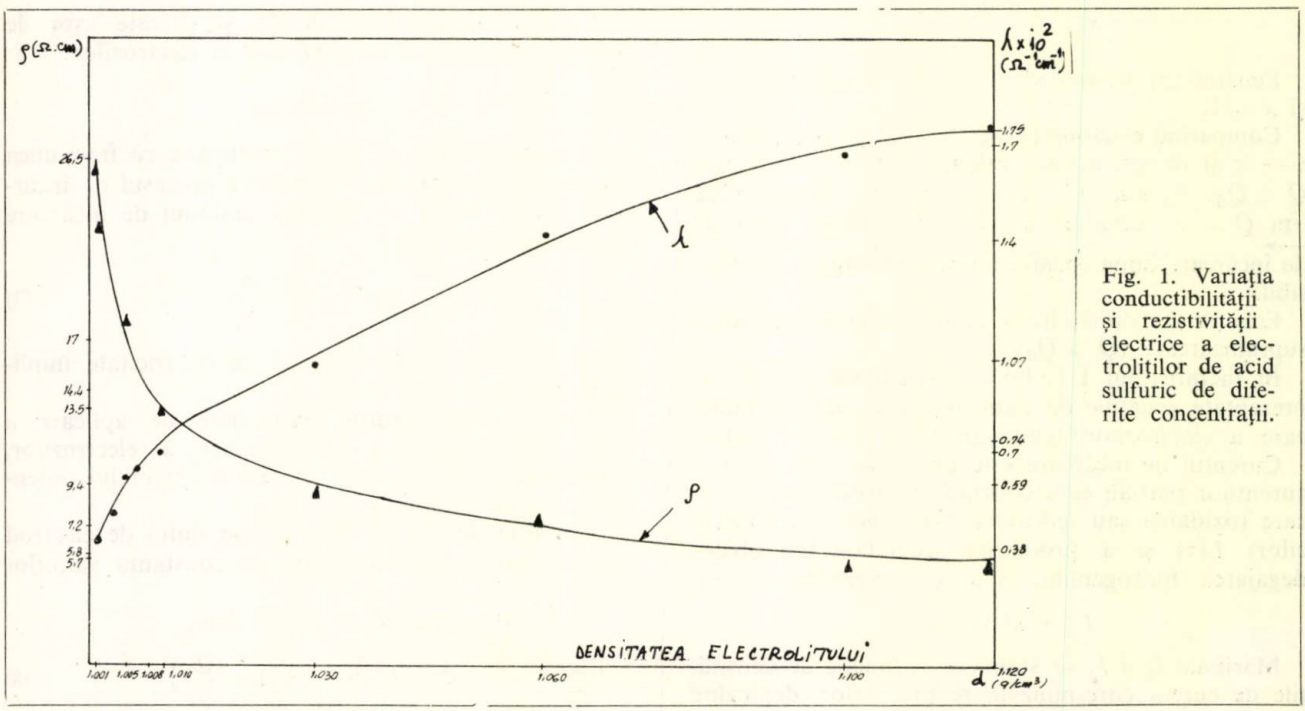


Fig. 1. Variația conductibilității și rezistivității electrice a electroliților de acid sulfuric de diferite concentrații.

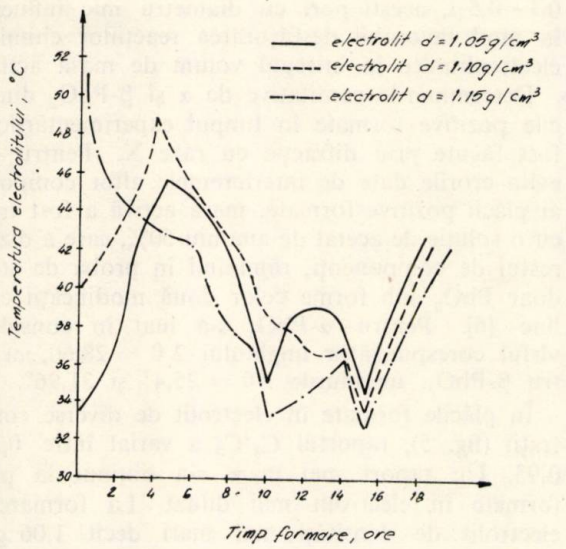


Fig. 2. Variația temperaturii unor electroliți în timpul procesului de formare.

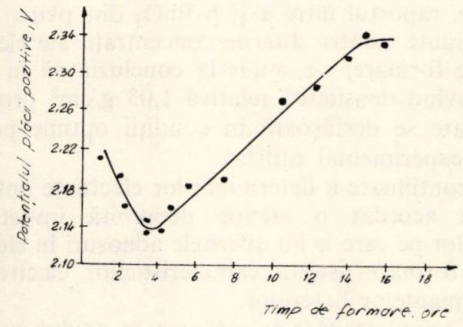


Fig. 3. Dependența potențialului plăcii pozitive de timpul de formare.

mare. O nouă creștere a temperaturii are loc în intervalul de timp de la 11 la 14 h, urmată de un minim al acesteia între 15—16 h de la începutul formării. Peste 16 h, așa cum se vede și din figura 2, temperatura crește din nou, datorită intensificării procesului secundar de electroliză a apei.

Această variație a temperaturii electrolitului în timpul procesului de formare electrochimică a plăcilor explică într-o mai mare măsură datele prezentate [6] privind producerea sulfatului de plumb în masa activă, mai ales în primele 8 — 10 h de la începutul formării.

În timpul experimentărilor s-a urmărit și polarizarea electrozilor, care a fost măsurată din oră în oră. Potențialul plăcilor este în funcție de densitatea de curent, de concentrația și temperatura electrolitului, de pierderile de curent datorate grosimii plăcilor și mărimii cristalelor straturilor de sulfat de plumb existente pe suprafața exterioară, precum și în funcție

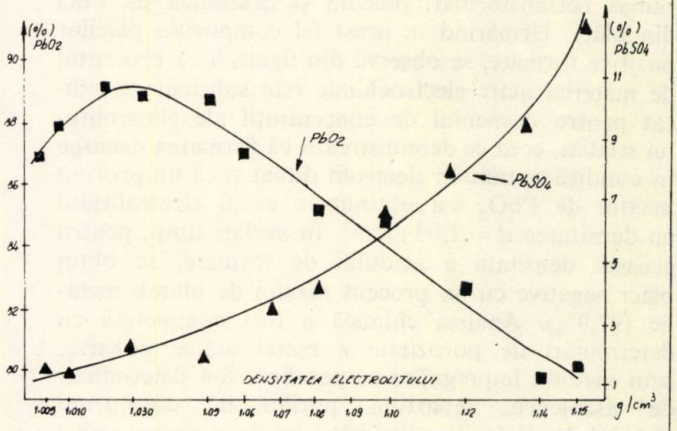


Fig. 4. Cantitățile de bioxid de plumb și sulfat de plumb existente în plăcile pozitive la sfîrșitul perioadei de formare în electroliți cu densități cuprinse între 1,005 și 1,15 g/cm³.

S-a efectuat formări electrochimice în electrolit H_2SO_4 de diferite concentrații, variind între 0,3 și 21%, corespunzător densităților relative de 1,001 pînă la, respectiv, 1,15 g/cm³.

Pentru electroliții care au fost utilizați s-au determinat (fig. 1) rezistivitatea (ρ) și conductibilitatea (λ). Se remarcă faptul că la creșterea concentrației electrolitului de acid sulfuric are loc scăderea rezistivității și creșterea conductibilității acestuia. Această comportare a electrolitului utilizat la formare explică unele dintre rezultatele ce vor fi prezentate în continuare.

Pentru determinarea variației temperaturii în timpul procesului de formare, ca funcție de concentrația electrolitului, s-au măsurat pentru fiecare probă, din oră în oră, temperatura și densitatea. S-a observat că temperatura electrolitului este cu atît mai mare cu cît este mai mare concentrația. La nici una dintre concentrațiile de electrolit verificate, în condițiile experimentale descrise, temperatura nu a depășit 52°C. Pentru aceeași concentrație a electrolitului se remarcă o creștere maximă a temperaturii în timpul de la 3 la 6 h de la începutul procesului de for-

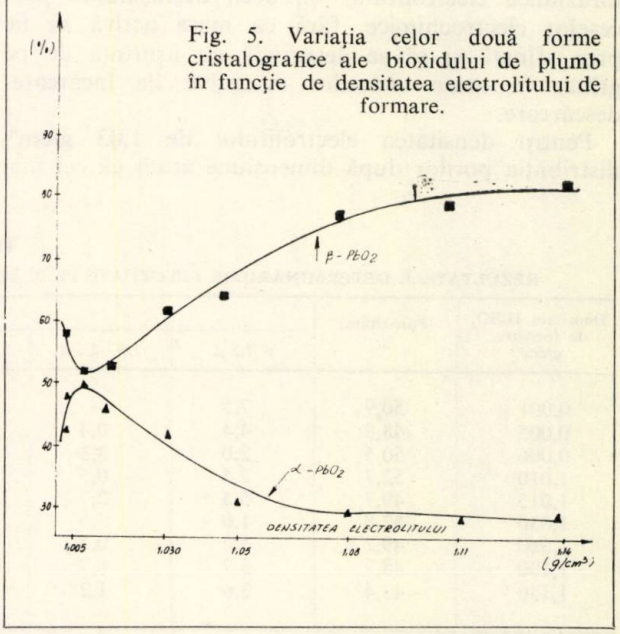


Fig. 5. Variația celor două forme cristalografice ale bioxidului de plumb în funcție de densitatea electrolitului de formare.

de stadiul de formare a plăcilor. La începutul formării (fig. 3), polarizarea este mare, datorită creşterii iniţiale a rezistenţei electrice provocată de depunerea continuă a $PbSO_4$ pe suprafaţa plăcilor. Urmează apoi o scădere a rezistenţei electrice, deoarece grătarul se acoperă cu un strat de PbO_2, bun conducător de electricitate. După ce s-a format suficient PbO_2 în masa activă, potenţialul plăcii pozitive creşte, datorită supratensiunii ridicate a oxigenului pe PbO_2. Degajarea O_2 devine reacţie prioritară în această etapă a formării.

Pentru a se putea determina o concentraţie optimă a electrolitului de formare, au fost păstraţi constanţi toţi ceilalţi parametri care pot influenţa acest proces: densitatea de curent, durata formării, compoziţia iniţială a plăcilor.

Calitatea plăcilor pozitive formate a fost evaluată după procentul de PbO_2 obţinut, deci după cantitatea de masă activă pozitivă capabilă să participe la reacţiile electrochimice generatoare de curent (fig. 4). De asemenea, s-au analizat procentul de $PbSO_4$ rămas netransformat, precum şi cantitatea de PbO din plăci. Urmărind în acest fel compoziţia plăcilor pozitive formate, se observă din figura 4 că procentul de material activ electrochimic este suficient de ridicat pentru domeniul de concentraţii ale electrolitului studiat, ceea ce demonstrează că formarea decurge în condiţii optime în electrolit diluat şi că un procent maxim de PbO_2 s-a obţinut în cazul electrolitului cu densitatea $d = 1{,}03$ g/cm³. În acelaşi timp, pentru această densitate a acidului de formare, se obţin plăci negative cu un procent maxim de plumb metalic (97,9%). Analiza chimică a fost completată cu determinări de porozitate a masei active pozitive, prin metoda impregnării cu parafină. S-a determinat, de asemenea, repartiţia porilor de dimensiuni (tabelul 1). Valorile porozităţii totale a masei active pozitive s-au situat în domeniul 43—53%, obţinîndu-se pentru densitatea electrolitului de 1,03 g/cm³ o valoare ridicată a porozităţii.

Valori de 50% sînt, în general, citate în literatură [7, 9, 10] drept corespunzătoare pentru a favoriza difuziunea electrolitului şi, deci, desfăşurarea proceselor electrochimice, fără ca masa activă să fie prea afînată şi să se desprindă cu uşurinţă de pe grătar în urma ciclurilor succesive de încărcare-descărcare.

Pentru densitatea electrolitului de 1,03 g/cm³, distribuţia porilor după dimensiune arată că cei mai mulţi pori ai materialului sînt situaţi în domeniul 0,1—0,5 μ, aceşti pori cu diametru mic influenţînd în mod favorabil desfăşurarea reacţiilor chimice şi electrochimice în întregul volum de masă activă.

Determinările cantitative de α şi β-PbO_2 din plăcile pozitive formate în timpul experimentărilor au fost făcute prin difracţie cu raze X. Pentru a se evita erorile date de interferenţele altor componenţi ai plăcii pozitive formate, masa activă a fost tratată cu o soluţie de acetat de amoniu 50%, care a dizolvat restul de componenţi, rămînînd în proba de studiat doar PbO_2 sub forma celor două modificaţii cristaline [6]. Pentru α-PbO_2 s-a luat în considerare vîrful corespunzător unghiului $2\theta = 28{,}60$, iar pentru β-PbO_2, unghiurile $2\theta = 25{,}4°$ şi 31,96°.

În plăcile formate în electrolit de diverse concentraţii (fig. 5), raportul C_α/C_β a variat între 0,33 şi 0,93. Un raport mai mare s-a obţinut la plăcile formate în electrolit mai diluat. La formarea în electrolit de densităţi mai mari decît 1,06 g/cm³ raportul C_α/C_β este mic şi nesatisfăcător (fig. 6), prezenţa ambelor forme cristalografice ale PbO_2 în plăcile pozitive ale bateriilor acide cu plumb fiind de dorit într-un raport C_α/C_β de circa 0,6—1 [8].

Corelînd datele referitoare la compoziţia plăcilor formate, porozitatea totală şi distribuţia după mărime a porilor, raportul între α şi β-PbO_2 din placa pozitivă, obţinute pentru diferite concentraţii ale electrolitului de formare, s-a ajuns la concluzia că în electrolitul avînd densitatea relativă 1,03 g/cm³ procesul de formare se desfăşoară în condiţii optime pentru regimul experimental utilizat.

Ca o continuare a determinărilor efectuate anterior [11], s-a acordat o atenţie deosebită investigării influenţelor pe care le au diferitele adaosuri în electrolitul de formare asupra caracteristicilor electrozilor şi performanţelor bateriilor.

Într-o primă etapă s-au adăugat în acidul sulfuric de formare (avînd densitatea 1,03) diferite cantităţi de acid fosforic cu concentraţie de 85% (în procente de volum între 0,1 şi 1%). Rezultatele analizelor chimice şi cristalografice sînt prezentate în tabelul 2, iar ale determinărilor de porozitate în figura 7.

Analiza chimică a plăcilor formate în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4 arată că formarea a decurs în condiţii bune, obţinîndu-se un procent ridicat de PbO_2 în plăcile pozitive şi transformarea aproape totală a celorlalte faze în plumb metalic, în plăcile negative. Variaţia compoziţiei chimice a masei active

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE PLĂCI POZITIVE FORMATE ÎN H_2SO_4 DE DIFERITE CONCENTRAŢII

Densitate H_2SO_4 de formare, g/cm³	Porozitate, %	Distribuţia mărimii porilor, %						
		> 7,5 μ	7,5—2,5 μ	2,5—1,0 μ	1,0—0,5 μ	0,5—0,1 μ	0,1—0,01 μ	< 0,01 μ
0,001	50,9	7,5	—	0,8	11,2	56,7	20,4	3,4
0,005	48,9	4,4	0,4	0,9	12,6	54,0	24,0	3,7
0,006	50,5	2,0	3,3	1,2	14,8	58,4	17,5	2,8
1,010	52,7	2,5	0,5	4,8	22,2	50,2	18,9	0,9
1,015	49,7	5,5	2,7	2,0	12,4	55,2	18,5	3,7
1,030	52,8	1,0	3,9	4,0	13,8	57,2	16,6	3,5
1,060	49,2	5,2	0,5	3,9	25,7	45,8	16,6	2,3
1,100	48,7	3,7	6,7	4,1	15,4	50,9	18,8	0,4
1,150	43,4	3,6	1,2	2,0	2,0	53,2	32,3	5,7

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE PLĂCI FORMATE ÎN H_2SO_4 (d = 1,03 g/cm³) CU DIFERITE ADAOSURI DE ACID FOSFORIC CONCENTRAT (85%)

Conținut de H_3PO_4 în electrolit, % vol	Tip placă	Compoziția și structura plăcilor formate în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4						
		PbO, %	$PbSO_4$, %	Pb. metalic, %	PbO_2, %	α-PbO_2, %	β-PbO_2, %	$\frac{C_\alpha}{C_\beta}$
0,1	+	11,40	2,50	—	85,0	15	85	0,18
	−	1,06	1,30	97,38	—	—	—	—
0,2	+	9,87	2,75	—	87,3	23	77	0,30
	−	0,77	0,76	98,3	—	—	—	—
0,3	+	8,40	3,47	—	87,9	42	58	0,73
	−	0,72	0,41	98,8	—	—	—	—
0,4	+	11,03	6,90	—	81,9	20	80	0,25
	−	1,17	3,58	96,0	—	—	—	—
0,5	+	11,80	4,56	—	83,44	15	85	0,17
	−	2,92	8,40	88,1	—	—	—	—
0,7	+	16,05	4,40	—	79,30	22	78	0,28
	−	0,47	2,44	96,7	—	—	—	—
1,0	+	10,07	4,47	—	85,16	27	73	0,36
	−	0,43	0,58	98,5	—	—	—	—

a plăcii pozitive în timpul formării în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4 este prezentată în figura 8. Se constată o scădere accentuată a cantității de $PbSO_4$, în așa fel încît după circa 10 h de la începutul formării se atinge un minim în transformarea electrochimică a sulfatului, dar se revine la valori finale mai mari decît în cazul electrolitului clasic de acid sulfuric. Prezintă interes constatarea faptului că după aproximativ 12—14 h de formare în electrolit mixt, se obține un maxim pe curba evoluției bioxidului de plumb.

Valorile mari ale porozității totale, ca și repartiția porilor, mai ales în domeniul de raze mai mici decît 0,5 μ, arată că acidul fosforic a avut o influență pozitivă asupra procesului de formare. Se observă din tabelul 2 că adăugarea de 0,3% H_3PO_4 în electrolit duce la obținerea valorii de 0,73 pentru raportul C_α/C_β, valoare apropiată de cea menționată în literatura de specialitate ca fiind optimă.

Adăugarea de fosfat de cobalt electrolitului H_2SO_4 (1,03 g/cm³) influențează favorabil desfășurarea procesului de formare (fig. 9).

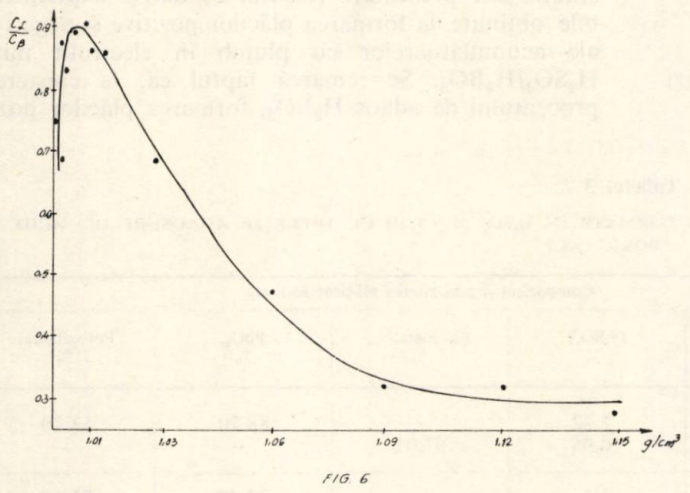


FIG. 6

Fig. 6. Dependența raportului de concentrația electrolitului de formare.

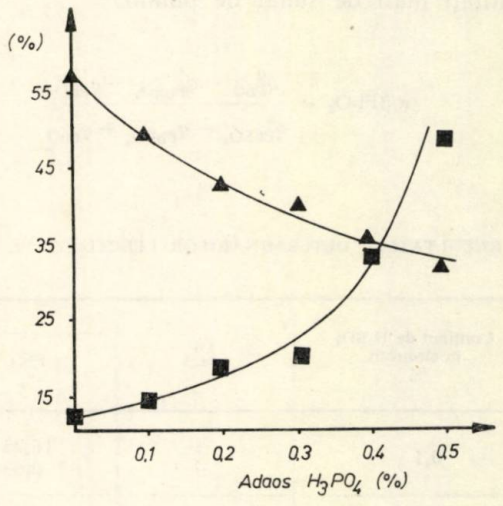


Fig. 7. Distribuția măririi porilor masei active în funcție de cantitatea de acid fosforic adăugată electrolitului H_2SO_4.:
■ — pori cu diametrul cuprins între 0,5—1 μ ▲ — pori cu diametrul cuprins între 0,1—0,5 μ

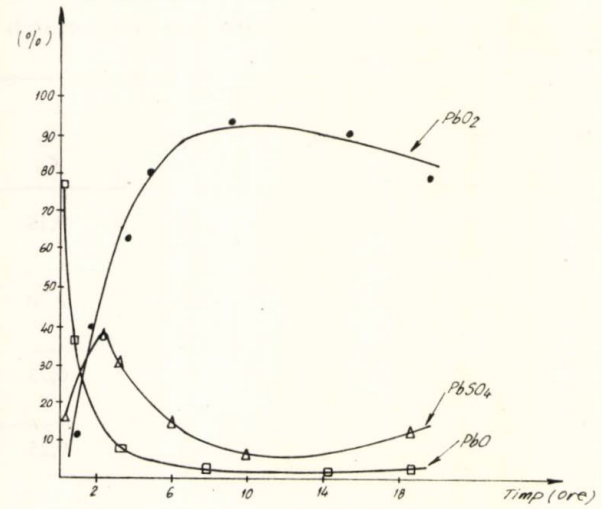


Fig. 8. Variația speciilor chimice în cursul procesului de formare în electrolit H_2SO_4 cu 0,3% adaos H_3PO_4 85%.

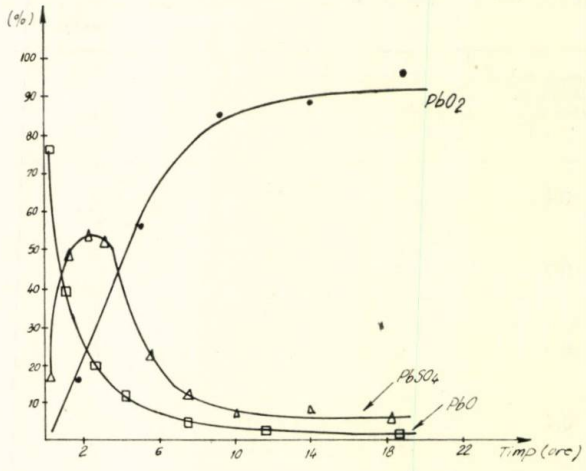


Fig. 9. Variația speciilor chimice în cursul procesului de formare în electrolit H_2SO_4 cu 0,3% $CO_3(PO_4)\cdot 4H_2O$.

Analiza chimică a plăcilor formate în electrolit mixt $H_2SO_4/Co_3(PO_4)_2\cdot 4H_2O$ dovedește că se obțin plăci pozitive cu un procent ridicat pe PbO_2 (peste 90%), cantitățile de PbO și $PbSO_4$ rămase netransformate fiind mai mici decît în cazurile utilizării electrolitului clasic de acid sulfuric sau a electrolitului mixt H_2SO_4/H_3PO_4.

Urmărind variația compoziției chimice a masei active în timpul formării în electrolit cu adaos de fosfat de cobalt se remarcă producerea în primele 4—5 h a unei cantități de $PbSO_4$ mult mai mari decît în cazul utilizării electrolitului de acid sulfuric sau a celui mixt de H_2SO_4/H_3PO_4.

Raportul celor două forme cristolografice ale PbO_2 va fi, în acest caz, potrivit referinței (13), influențat de producerea în prima perioadă de formare a unei cantități mari de sulfat de plumb:

$$\alpha/\beta PbO_2 = \frac{q^0_{PbO} - q'_{PbSO_4} - q'_{PbO}}{q^0_{PbSO_4} - q'_{PbSO_4} + q'_{PbO}} \qquad (12)$$

Semnificația simbolurilor din formula (12) este următoarea:

q^0_{PbO} — cantitatea totală de oxid de plumb existentă în pastă înaintea formării;

$q^0_{PbSO_4}$ — cantitatea de sulfat de plumb inițial prezentă în pastă;

q'_{PbO} — cantitatea de PbO transformată în β—PbO_2;

q'_{PbSO_4} — cantitatea de sulfat de plumb produsă în prima etapă a formării (primele 10 ore).

Utilizarea acidului boric (H_3BO_3) ca adaos al electrolitului din acumulatoarele acide cu plimb a fost cunoscută și prezentată [12] în legătură cu imobilizarea electrolitului de acid sulfuric. În acest studiu sînt prezentate (tabelul 3) datele experimentale obținute la formarea plăcilor pozitive și negative ale acumulatoarelor cu plumb în electrolit mixt H_2SO_4/H_3BO_3. Se remarcă faptul că, la creșterea procentului de adaos H_3BO_3, formarea plăcilor pozi-

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE PE PLĂCI FORMATE ÎN H_2SO_4 (d = 1,03) CU DIFERITE ADAOSURI DE ACID BORIC (p.a.)

Conținut de H_3BO_3 în electrolit, %	Tip placă	Compoziția și porozitatea plăcilor formate				
		PbO, %	$PbSO_4$, %	Pb metalic, %	PbO_2, %	Porozitatea, %
0,1	+	16,23	2,32	—	88,20	53,20
	—	0,63	0,95	97,02	—	—
0,5	+	23,1	2,1	—	74,40	51,60
	—	0,50	0,87	98,20	—	—
1,0	+	26,2	3,5	—	70,10	52,40
	—	0,42	0,48	98,60	—	—

tive este înrăutățită (procentul de PbO_2 scade), în timp ce formarea plăcii negative decurge cu eficiență maximă.

Din datele prezentate rezultă că un adaos de 0,1% H_3BO_3 duce la o transformare electrochimică bună a compușilor chimici inițial prezenți în masa activă (PbO și $PbSO_4$), porozitatea și structura masei active formate pentru acest procent de adaos fiind corespunzătoare.

O apreciere mai exactă a influenței adaosului de H_3BO_3 asupra caracteristicilor electrodului pozitiv urmează să se facă studiind performanțele electrice ale acumulatoarelor echipate cu plăci formate în condiții discutate.

Concluzii

1. În concordanță cu cele expuse, se poate trage concluzia că formarea plăcilor pozitive și negative pentru electrozii bateriilor de acumulatoare acide cu plumb decurge în condiții foarte bune în acid sulfuric diluat, obținîndu-se plăci cu caracteristici fizico-chimice superioare.

Concentrația electrolitului de acid sulfuric de 4,5%, respectiv $d = 1{,}03$ g/cm^3, este considerată optimă atît din punctul de vedere al performanțelor plăcilor, cît și din considerente de eficiență economică.

2. La formarea în electrolit mixt H_2SO_4/H_3PO_4, valori optime ale parametrilor plăcilor au fost obținute cu adaosuri de H_2PO_4 de 0,2—0,3% (în volume). Se consideră că această cantitate este suficientă pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare în procesul de formare.

3. Adiția $Co_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ la electrolitul de acid sulfuric influențează în mod deosebit formarea. În acest caz, în prima perioadă de formare se produce o mare cantitate de sulfat de plumb.

4. Nu se recomandă utilizarea H_3BO_3 ca adaos al electrolitului de formare, reținîndu-se doar faptul că adaosurile de acid boric îmbunătățesc considerabil formarea plăcilor negative și comportarea lor ulterioară.

Bibliografie

1. * * * Rev. Chim. 31, nr. 9, 1980, p. 914.
2. YARNEL, D., și WEEKS, M. C., J. Electrochem Soc. 1, 1979, p. 7.
3. WOODBRIDGE, J. L., Electric. Engng., 54, 1935, p. 516.
4. DASOIAN, M. A. și AGUF, I. A., Energia, 1978, p. 102.
5. LIZLOV, N., DANILENKO, I. F. și AGUF, I. A., Electrochimia, XVI, nr. 9, 1980, p. 1330.
6. MATEESCU, A. și STERNBERG, S., Rev. Chim. 33, 1982, p. 243.
7. MATEESCU, A. și VIȘAN, T., Rev. Chim. 31, 1980, p. 659.
8. NESS, P., Electrochim. Acta, 12, 1967, p. 161.
9. DASOIAN, M. A. și AGUF, I. A., Sovremennaia teoria svințovogo acumuliatora, Izd. Energhia, Leningrad 1975, p. 139.
10. MATEESCU, A., DOBOȘ, CL. și COMĂNESCU, E. Rev. Chim., 32, 1981, p. 185.
11. STERNBERG, S. și MATEESCU, A., Al II-lea Congres național de Chimie- — București, 7—10 Sept. 1981, Rezumate II. p. 647.
12. AMLIE, R. F., WEISSMAN, E. V., MOREHOUSE, C. K. și QURESHI, N. M., J. Electrochem. Soc., 5, 1972, p. 569.
13. PAVLOV, D., PAPAZOV, G. și ILIEV, V., J. Electrochem. Soc. 1, 1972, p. 8.

Intrat în redacție: 8.IV.1983

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A SELENIULUI DIN NĂMOLURI SELENIOASE

Brevet R.S.R. Nr. 78857

Invenția se referă la un procedeu de obținere a seleniului din nămoluri selenioase cu conținut variabil de seleniu și conținut ridicat de sulf, nămoluri provenite de la instalațiile de obținere a acidului sulfuric.

Prin procedeul conform invenției, suspensia de nămol selenios în apă, la un raport lichid: solid de 1,5—2,5, este încălzită în autoclavă cu agitare, la o temperatură cuprinsă între 120 și 150°C și apoi răcită la maximum 100°C.

Granulele de sulf cu seleniu se separă pe sită vibrantă de sterilul fin, apoi de impuritățile solide prin topire la 120—150°C și filtrare, după care prin ardere oxidantă la temperatura de 700—1100°C, cu formare de bioxid de seleniu, și bioxid de sulf, urmată de răcire și captare în soluții acide, în exces de bioxid de sulf, se separă seleniu de puritate tehnică, de gazele cu bioxid de sulf.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se pot prelucra cu randamente ridicate nămoluri selenioase cu conținut mic de seleniu și conținut mare de sulf;

— se poate recupera atît seleniul cît și sulful;

— procedeul este simplu și puțin costisitor;

— se obține direct seleniul pulbere de puritate tehnică.

Dosar nr. 99898 Int. Cl^3: C01 B19/00
Data înregistrării: 18.01.1980 Titular: IAMN, București
Data publicării: 30.06.1982

ION ANGHELACHE
VIOREL BRÎNZOI
ION BIVOLARU

Efectul corosiv al metanolului și al amestecurilor de benzine—metanol asupra unor componente ale motorului Dacia—1300

C.Z. 661.721.42:620.193

În cadrul lucrării se prezintă rezultatele obținute în condiții de la laborator privind comportarea la coroziune a unor materiale și componente din circuitul de alimentare și de distribuție ale motorului ce echipează autoturismul DACIA-1300, în prezența metanolului pur, metanol + apă și amestecuri de benzine — metanol. Au fost testate epruvete din aluminiu, cupru, plumb, tablă zincată, precum și epruvete prelevate din piston, pompă de benzină, carburator, cămașă cilindru, segmenți. Acțiunea carburanților enumerați s-a urmărit prin teste de coroziune gravimetrice și teste electrochimice, la temperaturi cuprinse între 20—300°C.

Data on the aspects of the corrosion behaviour in media of methanol, methanol + H_2O and methanol-gasoline blends of some materials presently used in the DACIA-1300 type internal combustion engine are presented. Samples of aluminium, copper, lead, zinc plated sheet as well as samples taken from the piston, gasoline pump, carburattor, cyllinder jacket and piston rings were tested. The action of the above mentioned fueis was investigated by gravimetric corrosion tests and electrochemical tests at temperatures in the range 20—300°C.

В работе содержатся полученные в лабораторных условиях результаты по изучению поведения при коррозии некоторых материалов и деталей цепей питания и распределения двигателя Дачия 1300 в присутствии чистого метанола, и смесей метанол-вода и бензин-метанол. Испытывались алюминиевые, медные, свинцовые образцы, образцы из оцинкованной жести, а также образцы материалов поршня, бензонасоса, карбюратора, цилиндра, поршневых колец. Действие перечисленных горючих определялось с помощью весовых и электрохимических измерений при температурах от 20 до 300 °C.

În condițiile în care rezervele de țiței devin tot mai limitate și cînd prețul acestuia a crescut într-un ritm vertiginos, problema folosirii alcoolilor inferiori și, în special, a metanolului drept carburanți, ca atare sau în amestec cu benzine, reprezintă o alternativă care va permite economisirea de carburanți petrolieri necesari alimentării autovehiculelor [1, 2].

În cadrul unor lucrări anterioare realizate la Institutul de petrol și gaze-Ploiești, s-a arătat că metanolul, adăugat în benzine auto în procente de pînă la 20% (vol), poate fi utilizat drept component antidetonant și antipoluant pentru benzine, fără modificări constructive ale motoarelor cu ardere internă care echipează autovehiculele existente în exploatare și în fabricație [3—5].

Utilizarea metanolului pur sau în amestec cu benzine drept carburanți prezintă, însă, o serie de dificultăți încă nerezolvate pe deplin, determinate, în principal, de miscibilitatea diferită a alcoolului metilic în benzine comerciale, de toleranța redusă față de apă a amestecurilor de benzine-metanol, precum și de efectul corosiv al metanolului și al amestecurilor de benzine-metanol asupra unor materiale și piese componente din circuitul de alimentare și de distribuție al motoarelor [6—11].

Trebuie subliniat faptul că, deși efectul corosiv al metanolului ese semnalat, în literatura de specialitate, nu se prezintă date cantitative [1, 2, 12]. În schimb, comportarea metanolului față de o serie de metale este mult mai bine studiată [13, 15].

În cadrul lucrării se prezintă rezultatele obținute în condiții de laborator privind comportarea la coroziune a unor materiale și componente din circuitul de alimentare și de distribuție al motorului ce echipează autoturismul DACIA-1300, în prezența metanolului și a unor amestecuri de benzine-metanol.

Acțiunea metanolului și a amestecurilor de benzine-metanol s-a urmărit prin teste de coroziune gravimetrice și teste electrochimice, efectuate la temperaturi cuprinse între 20 și 300°C.

Dr. chim. ION ANGHELACHE, Institutul de petrol și gaze — Ploiești.
Dr. chim. VIOREL BRÎNZOI, Institutul politehnic — București.
Dr. ing. ION BIVOLARU, Rafinăria 1 Ploiești.

Tabelul 1

VARIAȚIA PROCENTULUI DE PIERDERE ÎN GREUTATE ($\Delta m\%$), A INDICELUI GRAVIMETRIC ($I_{cor.}$) ȘI A INDICELUI DE PENETRAȚIE (P) ÎN FUNCȚIE DE TIMP PENTRU EPRUVETE PRELEVATE DIN PISTONUL AUTOTURISMULUI DACIA-1300, IMERSATE ÎN Me—OH ANH. ȘI Me—OH — H_2O, LA TEMPERATURA MEDIULUI AMBIANT

Det. nr.	Timp, zile	Me—OH—anh.			Me—OH+5% H_2O			Me+OH+10%H_2O		
		Δm, %	$I_{cor.}$	P	Δm %	$I_{cor.}$	P	Δm %	$I_{cor.}$	P
1	16	0,03	0,0027	0,0088	—	—	—	0,81	0,0776	0,261
2	33	1,89	0,0881	0,2856	2,69	0,1250	0,4047	4,05	0,1883	0,610
3	64	7,63	0,1831	0,5939	8,52	0,2043	0,6623	9,95	0,2385	0,773
4	93	12,51	0,2229	0,7227	14,10	0,2326	0,7542	15,51	0,2553	0,822
5	133	19,99	0,2304	0,7472	21,21	0,2447	0,7937	21,98	0,2559	0,829

Δm % — procentul de pierdere în greutate; $I_{cor.}$ = indice gravimetric (g/m²h); P = indice de penetrație (V_{cor} 8,76/d).

Partea experimentală

Teste de coroziune gravimetrică

În cadrul determinărilor realizate în laborator au fost testate epruvete prelevate din componente ale motorului DACIA-1300 care se găsesc în contact nemijlocit cu amestecul carburant (metanol și amestec de benzină + 20% metanol), și anume: epruvete din tablă zincată (din care este confecționat rezervorul de benzină), de cupru (din care este confecționată conducta de alimentare), de aluminiu, plumb, precum și epruvete prelevate din piston, cămașa cilindrului, segmenți, carburator, pompă de benzină.

Caracteristicile și compoziția chimică a unora dintre materialele din care sînt confecționate epruvetele supuse testării sînt următoarele:

— *cămașă cilindru:* fontă cu grafit lamelar Fc-25-STAS-568-67;

— *piston cilindru:* ATC Si 12 Cu-STAS 201/2-71, cu următoarea compoziție chimică: Si 11,0—13,5%; Cu 0,8—1,5%; Mg 0,8—1,5%; Ni 0,8—1,3%; Mn 0,2—0,5%; Fe-0,7%; Sn-0,5%; Pb-0,1%; Zn-0,3%; Ti-0,1—0,2%; alte metale-0,2%; Al—diferența pînă la 100%;

—*segmenți:*

nr. 1 — cilindric-fontă KV1, specificația K_9;

nr. 2 — conic-fontă standard K_1 Goetze, NID-4499-70;

nr. 3—raclor-fontă expandată GO-580 sau standard K_1; arcul — din OLARC K S-7 (FO 1634);

— *corp carburator și corp pompă de benzină:*

$ZTA1_4$ Cu-1-STAS nr. 6925 cu compoziția: Al 3,5—4,3%; Cu 0,75—1,25%; Mg 0,03—0,06%; Zn — diferența pînă la 100%.

Probele utilizate, cu suprafețe între 5 și 34 cm², au fost pregătite prin prelucrare mecanică, șlefuire și degresare cu benzen și acetonă. Epruvetele cercetate au fost cîntărite periodic la o balanță analitică sensibilă, iar în final, examinate macroscopic și microscopic.

Pentru stabilirea efectului corosiv, s-a urmărit schimbarea procentuală a greutății probelor, ca urmare a acțiunii mediului ($\Delta m\%$):

$$\Delta m\% = \frac{Mi - Mf}{Mi} \cdot 100$$

unde:

Mi este masa inițială a epruvetei;

Mf — masa epruvetei după imersare în mediul corosiv.

Rezistența la coroziune a epruvetelor s-a apreciat și prin indici de coroziune (I_{cor}) și de penetrație (P).

Determinările s-au realizat în sistem static, la temperatura camerei (prin imersarea epruvetelor în metanol sau amestecuri de benzine-metanol în vase de sticlă închise), la temperatura de reflux, precum și în condiții mai severe de temperatură (încălzire la 300°C într-o autoclavă de oțel inoxidabil).

Rezultate obținute și interpretarea lor

În cadrul testelor gravimetrice realizate prin imersarea epruvetelor în metanol și amestecuri de benzine-metanol, au rezultat următoarele constatări:

— Coroziunea unor epruvete din tablă zincată, cupru (din care se confecționează rezervorul de benzină și conducta de alimentare cu carburant), aluminiu pur, în mediu de metanol anh., benzină martor + 20% metanol, la temperatura camerei, a fost practic nedecelabilă gravimetric și macroscopic, după 215 zile.

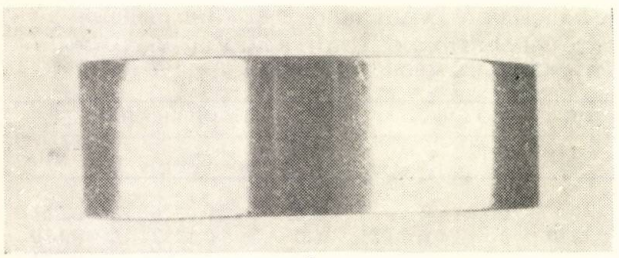
— Coroziunea poate avea loc în schimb asupra părților sudate ale rezervorului de benzină, aliajul folosit pentru lipit fiind sensibil la acțiunea metanolului.

— În aceleași condiții de lucru, epruvetele prelevate din cămașa cilindrului, segmenții de etanșare și de ungere ai motorului DACIA-1300 nu se corodează decelabil gravimetric.

— În schimb, în cazul epruvetelor prelevate din corpul pistonului imersate în metanol, s-a evidențiat un grad de coroziune pronunțată, procentul de pierdere în greutate ($\Delta m\%$) fiind de circa 20% după o imersare a probei timp de 133 zile, la temperatura camerei (tabelul 1).

— S-a constatat că, prin încălzire la reflux, viteza de coroziune crește, procentul de pierdere în greutate fiind de 0,3% după 95 h și de 0,91%, după 230 h. Prin introducerea apei în metanol în procente de 5—10%, viteza de coroziune se intensifică considerabil (tabelul 1). S-a remarcat faptul că procesul de coroziune debutează mai lent printr-un atac localizat (coroziune pitting), după care se intensifică, generalizîndu-se.

Avînd în vedere valorile indicilor de coroziune stabiliți în condițiile menționate, se poate aprecia că, în raport cu scara convențională de rezistență a



a

b

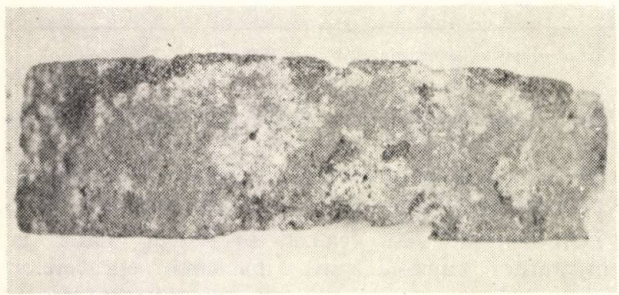


Fig. 1. Aspectul macroscopic al epruvetelor prelevate din pistonul autoturismului DACIA-1300 în Me—OH anh., la temperatura de 20°C:
a — aspect inițial; *b* — aspect după 133 zile în Me—OH.

metalelor la coroziune, aliajul din care se confecționează pistoanele pentru autoturismul DACIA-1300 se încadrează în grupa cu rezistență scăzută. Aspectul macroscopic al unor epruvete prelevate din piston (inițial și după imersare în metanol) se prezintă în figura 1.

— Determinări efectuate în condiții similare au condus la concluzia că metanolul are un efect corosiv și asupra unor epruvete confecționate din corpul carburatorului și pompa de benzină (fig. 2). S-a constatat că în acest caz efectul corosiv este mai redus.

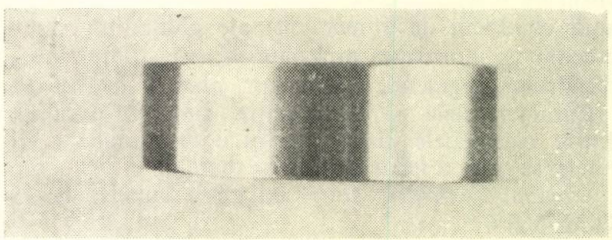
— În cadrul determinărilor experimentale a rezultat că epruvetele prelevate din piston, pompă de benzină și carburator, imersate în benzine de bază +20% metanol, timp de 133 zile, la temperatura camerei, nu se corodează decelabil, atît gravimetric, cît și sub aspect macroscopic. Coroziunea a fost nedecelabilă și în cazul cînd testele s-au efectuat la reflux, timp de 260 h.

— S-a constatat că, la temperatura de 300°C, temperatură mai apropiată de cea existentă în cilindrul motorului, epruvetele confecționate din corpul pistonului se corodează decelabil macroscopic, după o încălzire de 120 h (fig. 3). Este foarte probabil ca în prezența amestecului de benzină+20% metanol procesul de coroziune să se desfășoare mult mai lent, fapt ce face dificilă decelarea acestuia gravimetric. S-a apelat din această cauză la o tehnică experimentală mai sensibilă, care se bazează pe urmărirea vitezei de coroziune prin teste electrochimice.

Teste de coroziune electrochimică

În cadrul determinărilor experimentale s-a urmărit efectul corosiv al metanolului și al amestecurilor de benzine-metanol asupra unor epruvete confecționate din pistonul, carburatorul și pompa de benzină ale motorului DACIA-1300, precum și din aluminiu pur, care intervine în proporție de 70—80% în compoziția aliajelor din care se realizează pistoanele. S-a urmărit, de asemenea, influența apei, prezentă în carburanții menționați, asupra vitezei de coroziune.

Determinările s-au efectuat într-o celulă de polarizare cu un singur compartiment, pentru a se micșora rezistența ohmică mare generată de conductibilitatea redusă a carburanților utilizați (fig. 4). Electrodul este situat în centrul celulei, fiind înconjurat de electrodul auxiliar format dintr-un netz de platină. Prin această așezare a celor doi electrozi s-a urmărit crearea în timpul polarizărilor anodice și catodice a unui cîmp electric intens și uniform. Tot pentru reducerea la maximum a căderii ohmice de potențial, legătura dintre compartimentul celulei și electrodul de referință s-a făcut prin intermediul unei capilare



a

b

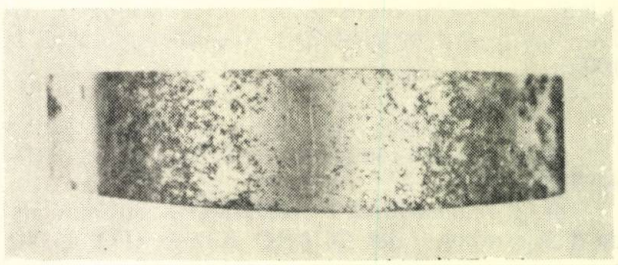


Fig. 2. Aspectul macroscopic al epruvetelor prelevate din corpul carburatorul autoturismului DACIA-1300 în Me—OH, după încălzire la reflux:
a — aspect inițial; *b* — aspect după 165 ore de reflux în Me—OH

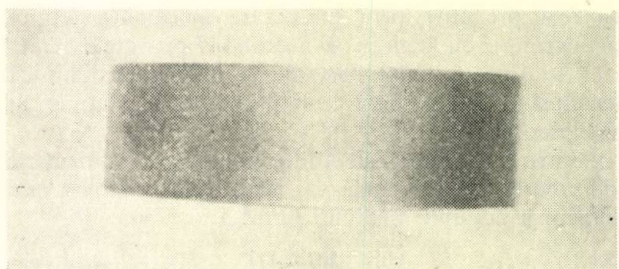


Fig. 3. Aspectul macroscopic al epruvetei prelevate din pistonul autoturismului DACIA—1300 în amestec de benzină + 20% metanol după o încălzire timp de 120 ore, la 300 °C.

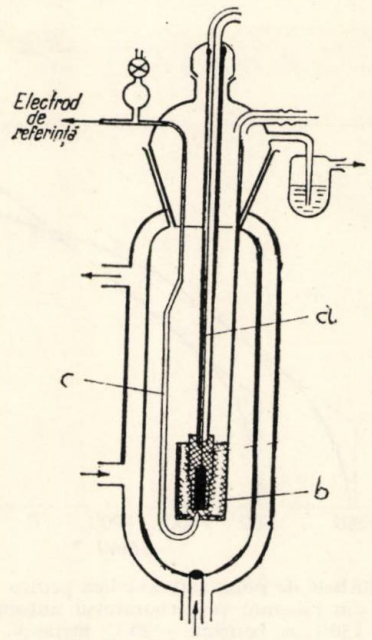


Fig. 4. Celula de polarizare electrochimică: *a* — electrodul de lucru; *b* — electrodul auxiliar; *c* — capilara Haber-Luggin.

Haber-Luggin. Pentru trasarea curbelor de polarizare s-a folosit tehnica potenţio-cinetică, viteza de baleiere fiind de 30 mV/min.

Prelucrarea epruvetelor testate

Epruvetele supuse testării au fost prelucrate sub formă de electrozi, prevăzuţi cu o tijă, pentru a putea fi montaţi în suportul de susţinere al celulei.

Suprafeţele supuse coroziunii au fost de circa 2 cm² (celelalte suprafeţe, precum şi tija de susţinere fiind protejate prin acoperire cu răşină epoxi). Înaintea fiecărei măsurători eşantioanele au fost şlefuite pe hîrtie metalografică cu granulaţii diferite, pînă la obţinerea unor suprafeţe perfect omogene, şi degresate cu benzen şi acetonă, pentru a se îndepărta urmele de grăsime şi de praf abraziv. Fiecare determinare a fost precedată de o polarizare catodică pînă la −1,03 V, pentru a se reduce orice urmă de oxid de pe suprafaţa electrodului de lucru. Epruvetele testate au fost studiate microscopic, atît înainte, cît şi după ce au fost supuse coroziunii în mediile studiate.

Rezultate obţinute şi interpretarea lor

Testările efectuate asupra epruvetelor confecţionate din piston, carburator, pompa de benzină şi aluminiu pur, realizate în mediu de metanol absolut, metanol + apă, benzină de bază martor şi amestecuri de benzine-metanol, la temperaturi între 20 şi 55°C, au dus la constatările menţionate în tabelul 2).

— Epruvetele prelevate din corpul pistonului, imersate în metanol absolut la temperatura de 20°C, prezintă o coroziune electrochimică, densitatea curentului anodic fiind o măsură a vitezei de coroziune. Prin creşterea temperaturii de la 20 la 55°C, densitatea curentului de coroziune creşte de la 12,5 la 23,4 μ A/cm² (det. 1 şi 4 din tabelul 2).

— Din acelaşi tabel se constată că prin introducerea apei în sistem a rezultat o creştere notabilă a densităţii de curent, şi anume de la 12,5 μA/cm² în Me—OH anh., la 22,5 μA/cm² în Me—OH+ +10% H_2O (det. 1 şi 3 efectuate la 20°C, tabelul 2).

— Efectul corosiv al metanolului s-a evidenţiat şi asupra epruvetelor prelevate din corpul carburatorului şi din pompa de benzină (det. 7—12 din tabelul 2).

— Prin introducerea epruvetelor confecţionate din piston, carburator şi pompa de benzină, în benzină martor-neetilată (CO/R-90), la temperaturi de 20—55°C, acestea au rămas în stare pasivă, densitatea de curent avînd în acest caz valori mici (det. 13—14 din tabelul 2).

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI DE COROZIUNE AI EPRUVETELOR PRELEVATE DIN PISTONUL ŞI CARBURATORUL MOTORULUI DACIA—1300, ÎN MEDIU DE Me—OH, Me—OH + H_2O ŞI BENZINĂ + Me—OH, LA TEMPERATURI CUPRINSE ÎNTRE 20 ŞI 55°C (DETERMINAŢI PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE ANODICE)

Det. nr.	Proba	Mediu	C°	$I_{cor.}$ μ A/cm²	R mpy, m inch/an
1	piston	Me—OH anh.	20	12,5	5,42
2	piston	Me—OH +5% H_2O	20	19,0	8,3
3	piston	Me—OH +10% H_2O	20	22,5	9,75
4	piston	Me—OH anh.	55	23,4	10,14
5	piston	Me—OH +5% H_2O	55	27,8	12,05
6	piston	Me—OH +10% H_2O	55	40,0	17,33
7	carburator	Me—OH anh.	20	10,5	4,55
8	carburator	Me—OH +5% H_2O	20	14,0	6,06
9	carburator	Me—OH +10% H_2O	20	18,6	8,06
10	carburator	Me—OH anh.	55	24,7	10,7
11	carburator	Me—OH +5% H_2O	55	29,0	12,56
12	carburator	Me—OH +10% H_2O	55	32,5	14,1
13	piston	Benzină (B)	20—55	— PASIVA —	
14	carburator	Benzină (B)	20—55	— PASIVA —	
15	piston	B + 20% Me—OH	30	3,6	1,5
16	piston	B +20% Me—OH	55	6,2	2,6
17	piston	B +33% Me—OH	55	9,1	3,9
18	carburator	B +20% Me—OH	30	2,6	1,09
19	carburator	B +33% Me—OH	55	4,1	1,9

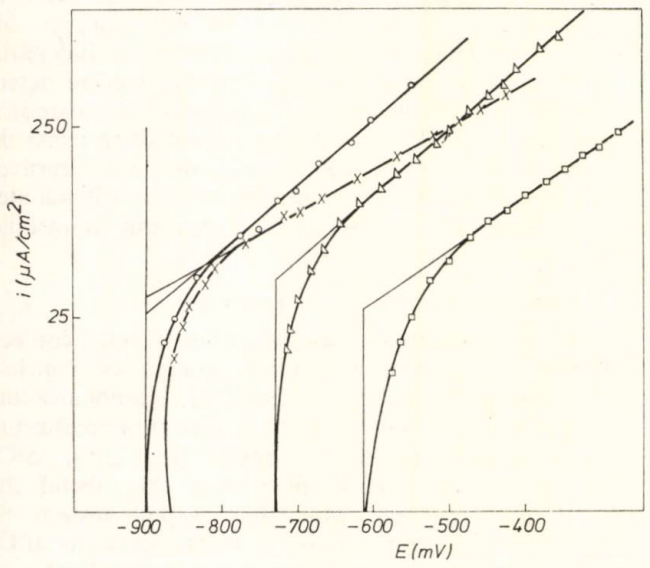


Fig. 5. Curbele de polarizare anodică pentru epruvete prelevate din pistonul şi carburatorul autoturismului DACIA—1300 în Me—OH anh. şi Me—OH+H_2O.
□ probă piston în Me—OH anh. la 55°C; Δ — probă piston în Me—OH + 10% H_2O, la 55°C; o — probă carburator în Me—OH anh. la 55°C; × — probă carburator în Me—OH + 10% H_2O.

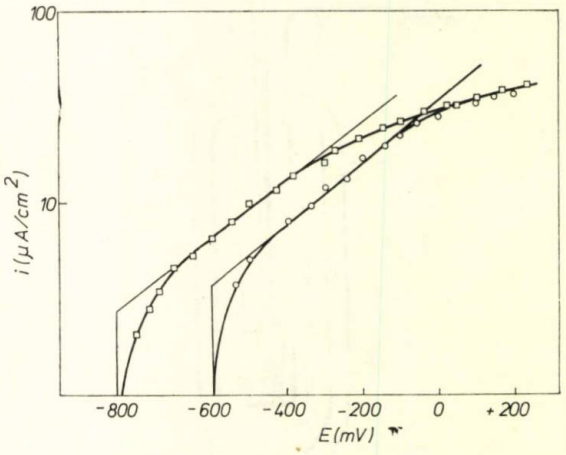


Fig. 6. Curbele de polarizare anodică pentru epruvete prelevate din pistonul şi carburatorul autoturismului DACIA—1300 în benzină + 20% metanol, 30°C:
o — probă piston; □ — probă carburator.

— În schimb, la utilizarea amestecurilor de benzină +Me—OH (20—33%), la temperaturi de 20—55°C, se poate remarca că acestea au un efect corosiv asupra epruvetelor prelevate din piston şi carburator, viteza de coroziune fiind în funcţie de concentraţia de Me—OH (det. nr 15—19 din tabelul 2). Efectul corosiv este însă apreciabil mai redus în comparaţie cu efectul metanolului pur şi al amestecurilor de metanol + apă.

— Datele prezentate în tabelul 2 au fost obţinute pe baza curbelor de polarizare anodică. În figurile 5 şi 6 se prezintă pentru ilustrare aspectul curbelor de polarizare anodică pentru epruvete prelevate din piston şi carburator în mediu de metanol şi amestecuri de benzină-metanol.

— Observaţiile microscopice efectuate asupra suprafeţelor epruvetelor supuse coroziunii, au arătat producerea pittingului.

— În cadrul determinărilor efectuate vizînd comportarea aluminiului pur (prezent în proporţie de 70—85% în aliajele din care se confecţionează pistoanele) în metanol absolut şi în metanol cu 1—7% apă, rezultatele au fost diferite. Aluminiul se găseşte în stare pasivă pînă la un potenţial Vc', după care se produce o creştere rapidă a potenţialului de curent.

Adiţia apei are drept efect extinderea domeniului pasiv şi, ca o consecinţă, deplasarea potenţialului critic spre valori mai pozitive (tabelul 3).

Comportarea diferită a epruvetelor prelevate din piston (ce conţine 70—85% Al) s-ar putea explica prin elementele prezente în aliaj (Si, Cu, Mg, Pb, Zn, Fe, Mn, Ni...). Ca urmare a potenţialelor diferite de echilibru (Me/Me^{n+}), acestea pot da naştere unor micropile pe suprafaţa electrodului, conducînd la accelerarea procesului de coroziune.

Rezultatele obţinute prin trasarea curbelor de polarizare anodică sînt în concordanţă deplină cu rezultatele determinărilor gravimetrice, prezentate în prima parte.

Tabelul 3

VALORILE POTENŢIALULUI CRITIC DE PITTING (V_c') ŞI ALE POTENŢIALULUI MIXT AL STĂRII STAŢIONARE (Vm) PENTRU ALUMINIU, ÎN MEDIU DE Me—OH + H_2O LA 20°C

Mediu	Me—OH + n H_2O							
	0 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
V_c', mV	−50	+10	+50	+85	+115	+195	+308	+415
Vm, mV	−560	−520	−480	−440	−435	−430	−390	−360

Concluzii

— Testele gravimetrice de laborator, realizate la temperaturi cuprinse între 20 și 65°C, au permis evidențierea unui efect corosiv al metanolului pur asupra epruvetelor prelevate din piston, carburator și pompa de benzină. S-a remarcat faptul că efectul corosiv este mai pronunțat în cazul epruvetelor prelevate din piston și că acesta se intensifică în prezența apei adăugate în procent de 5—10%.

— În aceleași condiții de lucru, s-a constatat că epruvetele din aluminiu pur, tablă zincată, cupru, precum și cele prelevate din cămașa cilindrului și segmenți, sînt practic inerte față de metanolul pur.

— S-a remarcat faptul că toate epruvetele testate sînt practic insensibile gravimetric la acțiunea amestecurilor de benzine + 20% metanol (la temperatura camerei timp de 133 zile).

— În schimb, la temperatura de 300°C (temperatură mai apropiată de cea existentă în cilindrul motorului), epruvetele confecționate din corpul pistonului se corodează decelabil macroscopic și microscopic.

— Efectul corosiv al metanolului asupra epruvetelor prelevate din piston, carburator și pompă de benzină a fost pus în evidență și prin teste de coroziune electrochimică. S-a remarcat faptul că efectul corosiv crește cu temperatura și cu concentrația de apă introdusă în metanol.

— Pe baza rezultatelor obținute prin teste electrochimice, se poate preciza că, în condițiile de lucru aplicate (20—55°C), amestecurile de benzine-metanol (20—33%) au un efect corosiv asupra epruvetelo prelevate din corpul pistonului, carburator și pompa de benzină. Efectul corosiv este, însă, considerabi mai redus în comparație cu efectul metanolului anhidru și al metanolului cu apă.

— Se consideră că determinările efectuate în această etapă privind stabilirea efectului corosiv al metanolului și al amestecurilor de benzine — metanol trebuie extinse prin testări efectuate în condiții mai severe de lucru, atît la scară laborator, cît și în condiții de lucru similare cu cele din exploatare.

Bibliografie

1. PAUL, K. J. Methanol technology and application in motor fuels, Noyes Data Corporation, S.U.A., 1978.
2. GUIBET, C. J. Rev. Inst. Francaise du Petrole, **36**, nr. 5, 1981, p. 527.
3. ANGHELACHE, I., COVACI, A., ȘTEFAN, I., Bulet. Inst. Petrol și Gaze, 3 (XXIII), 1976, p. 43.
4. ANGHELACHE, I., BIVOLARU, I., COVACI, A., CĂPITANU, F., SPOIALĂ, M., Bulet. Inst. Petrol și Gaze, **10** (XXX), 1979, p. 74.
5. ANGHELACHE, I., Activitatea științifică-aplicativă, 1976—1980, I.P.G. Ploiești, 1982, p. 32.
6. ANCILOTTI, F., PESCAROLLO, E., Hydroc. Proc., noiemb., 1977.
7. GARIBALDI, P., PECCI, G., VICENZETTO, F., RAZZE, S., Internat. Symp. on Alcohol fuel Technology methanol and ethanol, Wolsburg, nov. 21—23, 7—7, (61), 1977.
8. KELLER, K. J., ECKLUND, E. E., — P.D. — 21—10 th World Petroleum Congress, Bucharest, 1979.
9. KELLER, L. J., Hydroc. Proc., mai, 1979, p. 77.
10. HOFFMAN, L. H., Hydroc. Proc., febr., 1980, p. 57.
11. KAMPEN, W. H., Hydroc. Proc., febr., 1980, p. 72.
12. LANG, I., Proc. Int. Symp. Alcohol Fuels Technol., 4-th, 1980.
13. HEITZ, E., Corrosion of Metals in Organic Solvents Adv. in Corr. Science Technol. (Ed. S. Taehle), **4**, Fontana, 1974.
14. BRÎNZOI, V., CONSTANTINESCU, E., Rev. Chim., **29**, nr. 5, 1978, p. 450.
15. BRÎNZOI, V., POPA, M., Rev. Chim., 29, nr. 9, 1978, p. 855.

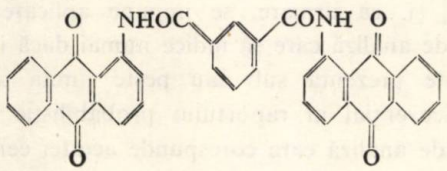
Intrat în redacție: 30.VII.1982

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COLORANT GALBEN DE CADĂ

Brevet R.S.R. Nr. 78678

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui colorant galben de cadă pentru vopsirea și imprimarea fibrelor celulozice și a componentelor celulozice din amestecurile de fier, colorant cunoscut sub denumirea de Galben Indentren 5KG sau galben de cadă 26 (Color Index 64410) cu formula:



Conform invenției colorantul galben de cadă se obține prin acilarea 1-aminoantrachinonei cu clorură de izoftaloil în amestecul de reacție din acid izoftalic și clorură de tionil, în *o*-diclorbenzen ca solvent și în prezență de piridină ca agent de neutralizare. Acilarea se face la temperatura de 140°C timp de 8 h.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— scurtarea duratei procesului;

— proces tehnologic simplu, care aduce economii de materiale energie și timp.

Dosar nr. 99161 Int. Cl[3]: Co9B1/22

Data înregistrării: 29.12.1979 Titular: Combinatul de produse organice, Giurgiu.

Data publicării: 30.03.1983

CANDIN LITEANU
IOANA ILEANA PANOVICI

Stabilirea conținutului de anhidridă maleică liberă în aductul rășină C_5—anhidridă maleică, cu ajutorul testului secvențial al raportului probabilistic

C.Z. 647.827–312: 668.472

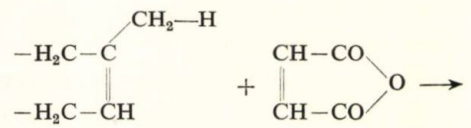
Rășina C_5 este aductată cu anhidridă maleică, devenind astfel un substituent al unor produse naturale cum este colofoniul. Condiția de puritate este ca anhidrida maleică nereacționată să fie în concentrație maximă de 0,03 g %. Determinarea conținutului de anhidridă maleică liberă în aductul rășină C_5-anhidridă maleică se realizează prin testul secvențial al raportului probabilistic. Numărul de măsurători necesare luării unei decizii corecte este mult micșorat față de multe metode chimice clasice. Măsurătorile au fost făcute cu un spectrofotometru UR-10 K. Zeiss cu înregistrator, la care s-a cuplat un sistem de integrare.

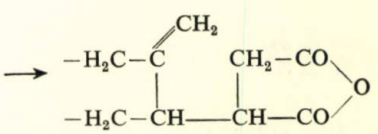
The C_5 resin is grafed with maleic anhydride, thus becoming a substitute of some natural products, as colophony. The purity condition is that unreacted maleic anhydride should be in a maximum concentration of 0.03%. The determination of the free maleic anhydride content in the C_5 resin-maleic anhydride adduct is achieved by the sequential test of the probabilistic ratio. The number of measurements necessary to take a just decision is much diminished as compared with many common chemical procedures. Recordings have been made by means of a K. Zeiss VR-10 spectrophotometer with recorder, to which an integrating digital system was coupled.

Смола C_5 была переведена в аддукт с малейновым ангидридом, который может заменить некоторые природные продукты, такие как канифоль. При этом необходимо чтобы непрореагировавший малеиновый ангидрид составлял не более 0,03 % вес. Содержание свободного ангидрида в аддукте определяется секвенциальным методом вероятностного соотношения. Число измерений, необходимых для принятия правильного решения существенно уменшено по сравнению со многими классическими химическими методами. Измерения проводились на спектрсфотометре UR—10 K. Цейс с регистратором, к которому подключалась система интегрирования.

Aductul rășină C_5-anhidridă maleică este obținut prin grefarea anhidridei maleice pe rășină C_5, preparată în prealabil prin oligomerizarea unui amestec de monomeri olefinici și dienici: *n*-pentene, *cis*- și *trans*-pentene, ciclopentenă, 3-metilbutenă, *cis*- și *trans*-piperilene.

Mecanismul de legare constă în adiția anhidridei maleice la una din grupele metilen adiacentă dublei legături din rășină:





Aductul rășină C_5-anhidridă maleică prezintă caracteristicile de bază ale rășinei și noi caracteristici de produs polar, ceea ce îi conferă calitatea de substituent al unor produse naturale cum este colofoniul.

Condiția de puritate a aductului este ca anhidrida maleică liberă să fie în concentrație maximă de 0,03 g% și, ca urmare, se impune aplicarea unei metode de analiză care să indice numai dacă impuritatea este prezentă sub sau peste limita admisă. Testul secvențial al raportului probabilistic este o metodă de analiză care corespunde acestei cerințe.

Prof. dr. doc. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeș-Bolyai" — Cluj-Napoca.
Dr. chim. IOANA ILEANA PANOVICI, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești

Trăsătura esențială a testelor secvențiale [1—7] constă în aceea că numărul de măsurători necesare pentru luarea deciziilor depinde de însuși rezultatul observațiilor. În aceste teste, observațiile sînt făcute una cîte una și după fiecare este luată una din decizii: se acceptă ipoteza H_0 (componentul de detectat absent), se acceptă ipoteza H_1 (componentul de detectat prezent), sau se face o nouă măsurătoare deci se continuă experiența. Un prim mare avantaj a acestei proceduri, reducerea numărului de măsurători, decurge din faptul că decizia H_0 sau H_1 poate fi luată după primele cîteva observații, fără a mai fi nevoie de măsurători ulterioare.

Potrivit cu teoria acestui test, se fixează, prealabil analizei, valori pentru P_{10}—probabilitatea de a alege ipoteza H_1, cînd H_0 este adevărată (eroare de primul gen) și P_{01}—probabilitatea de a alege ipoteza H_0 cînd H_1 este adevărată (eroare de al doilea gen). Avînd aceste valori, se calculează raporturile:

$$A = \frac{1 - P_{01}}{P_{10}} \text{ și } B = \frac{P_{01}}{1 - P_{10}} \tag{1}$$

pe baza cărora intervalul în care se va găsi $\sum_{i=1}^{N} y_i$ ără a putea lua o decizie va fi dat de relația:

$$\frac{\sigma_y^2 \ln B}{\bar{y}_d - \bar{y}_0} + N\frac{\bar{y}_d + \bar{y}_0}{2} \leqslant \sum_{i=1}^{N} y_i \leqslant \frac{\sigma_y^2 \ln A}{\bar{y}_d - \bar{y}_0} + N\frac{\bar{y}_d + \bar{y}_0}{2} \tag{2}$$

în care:

y_i este valoarea semnalului analitic obținut la fiecare măsurătoare;

σ_y^2 — abaterea standard;

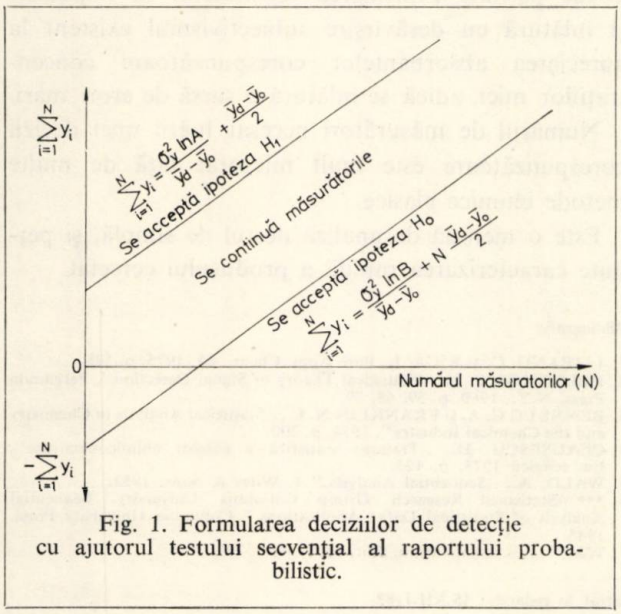


Fig. 1. Formularea deciziilor de detecție cu ajutorul testului secvențial al raportului probabilistic.

$\bar{y}_d$ — valoarea medie a semnalului analitic corespunzător concentrației impuse;

$\bar{y}_0$ — media fluctuațiilor fondului.

Deci, într-o problemă de detecție încadrată într-un astfel de model secvențial, în urma procesului repetat de măsurare, se calculează sumele consecutive ale rezultatelor măsurătorilor și se compară cu cele două niveluri de decizie în acord cu relația (2):

1. Dacă:

$$\sum_{i=1}^{N} y_i \leqslant \frac{\sigma_y^2 \ln B}{\bar{y}_d - \bar{y}_0} + N\frac{\bar{y}_d + \bar{y}_0}{2}, \text{ se acceptă ipoteza } H_0; \tag{3}$$

2. Dacă:

$$\sum_{i=1}^{N} y_i \geqslant \frac{\sigma_y^2 \ln A}{\bar{y}_d - \bar{y}_0} + N\frac{\bar{y}_d + \bar{y}_0}{2}, \text{ se acceptă ipoteza } H_1; \tag{4}$$

3) Dacă nici una din ipotezele (3) sau (4) nu este satisfăcută, se decide pentru continuarea experienței.

Grafic, modul de formulare a deciziilor de detecție cu ajutorul testului secvențial al raportului probabilistic, este arătat în figura 1.

Partea experimentală

Se va stabili cu ajutorul testului secvențial al raportului probabilistic, aplicat pe date de selecție obținute prin spectrofotometria de absorbție în infraroșu, semnificația conținutului de anhidridă maleică liberă în aductul rășină C_5—anhidridă maleică în raport cu ipotezele: proba nu conține anhidridă maleică liberă (ipoteza H_0) și, respectiv, $c \geqslant 0{,}03$ g% (proba conține anhidridă maleică, ipoteza H_1).

a. *Aparatura.* Spectrofotometru de absorbție în IR, tip UR-10 C. Zeiss cu înregistrator, la care s-a cuplat un sistem de integrare de la cromatografele Willy-Giede. Acest sistem de integrare permite exprimarea rezultatelor în impulsuri.

b. *Condiții de lucru.* S-a folosit frecvența fixă 698 cm^{-1}, fanta 4, amplificare 6, lățime de bandă 2, constanta de timp 2, cu atenuator, sensibilitate înregistrator 2, timp de integrare 12 s., solvent tetraclorura de carbon.

c. *Trasarea funcțiilor de calibrare.* Se prepară gravimetric cinci etaloane de anhidridă maleică în aductul rășină C_5—anhidridă maleică, solvent tetraclorură de carbon, cu concentrațiile cuprinse între 0,05 și 0,2 g%. După omogenizare, se înregistrează etaloanele în condițiile arătate, fiecare de cîte $n=10$ ori. Se lucrează cu valorile medii $\bar{y}$ și din prelucrarea perechilor de

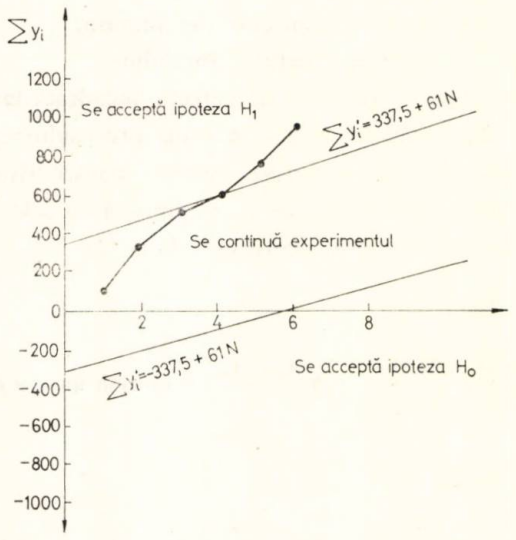


Fig. 2. Procedeul de extindere a capacității de detecție cu ajutorul testului secvențial al raportului probabilistic.

valori $\bar{y}_i$, c_i (redate în tabelul 1), rezultă funcția de etalonare de forma:

$$\bar{y} = 5482 + 4066\ c \qquad (5)$$

Tabelul 1

MĂSURĂTORI SPECTRALE FOLOSITE LA DETECȚIA ANHIDRIDEI MALEICE ÎN RĂȘINA ADUCTATĂ

Nr.	c, g%	$\bar{y}$
1	0,05	5 688
2	0,08	5 760
3	0,10	5 928
4	0,15	6 120
5	0,18	6 192

Se calculează abaterea-standard $s_y^2 = 14006,4 = \sigma_y^2$ (deoarece există $5 \times 10 = 50$ măsurători simple).

Pentru $c = 0,03$ g% din ecuația (5), rezultă $\bar{Y}_d = 5\,604$.

Pentru ușurarea calculelor se face un artificiu și anume din valorile y_i se scade $\bar{y}_0$, adică se va lucra cu valorile $y_i' = y_i - \bar{y}_0$. Ca urmare, semnalul corespunzător pentru $c = 0,00$ este $\bar{y}_0' = 0$ și pentru $c = 0,03$ g% este $\bar{y}_d' = 5604 - 5482 = 122$.

Considerînd $P_{10} = P_{01} = 0,05$, rezultă $A = 19$ și $B = 0,0526$.

Ecuațiile (3), (4) și (2) devin astfel:

$$\sum_{i=1}^{N} y_i' \leqslant -337,5 + 61N \text{ și se acceptă ipoteza } H_0; \qquad (6)$$

$$\sum_{i=1}^{N} y_i' \geqslant 337,5 + 61\ N \text{ și se acceptă ipoteza } H_1; \qquad (7)$$

$$-337,5 + 61\ N \leqslant \sum_{i=1}^{N} y_i' \leqslant 337,5 + 61\ N \qquad (8)$$

și se continuă experiența (zona de indiferență).

d. *Modul de lucru.* În aceleași condiții analitice în care au fost obținute datele de etalonare, este înregistrată o probă de aduct rășină C_5—anhidridă maleică, pentru a se stabili semnificația conținutului acesteia în anhidridă maleică liberă, în raport cu ipotezele H_0 (proba nu conține anhidrida maleică liberă) și H_1 ($c \geqslant 0,03$ g% anhidridă maleică liberă).

După fiecare măsurătoare, se prelucrează datele pentru a formula o decizie corespunzătoare. Rezultatele măsurătorilor și prelucrarea lor sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

MODUL DE PRELUCRARE A DATELOR EXPERIMENTALE ÎN TESTUL SECVENȚIAL AL RAPORTULUI PROBABILISTIC

Nr.	y	y' $y = y$—5482	$\Sigma\ y'$	Nivelul de decizie pentru ipoteza H_1
1	5609	127	127	398,5
2	5703	221	348	459,5
3	5642	160	508	520,5
4	5666	184	692	581,5
5	5800	318	1010	642,5

În figura 2 sînt reprezentate inegalitățile (6) și (7), precum și valorile consecutive ale $\sum_{i=1}^{N} y'$ pentru proba analizată. Se observă că experimentul trebuie oprit după a patra măsurătoare, deoarece este îndeplinită inegalitatea (7), și se acceptă ipotaza H_1, adică $c \geqslant 0,03$ g%.

Concluzii

Sistemul de integrare de la cromatografele Willy-Giede permite exprimarea rezultatelor în impulsuri și înlătură cu desăvîrșire subiectivismul existent la aprecierea absorbanțelor corespunzătoare concentrațiilor mici, adică se înlătură o sursă de erori mari.

Numărul de măsurători necesar luării unei decizii corespunzătoare este mult micșorat față de multe metode chimice clasice.

Este o metodă de analiză destul de simplă, și permite caracterizarea rapidă a produsului cercetat.

Bibliografie

1. LITEANU, C. și RÎCĂ, I., Pure Appl. Chem., **44**, 1975, p. 535.
2. HELSTROM, C. H., "Statistical Theory of Signal Detection", Pergamon Press, N.Y., 1960, p. 59, 68, 79.
3. BENNETT, C. A. și FRANKLIN N. L., „Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry", 1954, p. 200.
4. CEAUȘESCU, D., „Tratarea statistică a datelor chimico-analitice", Ed. tehnică 1973, p. 125.
5. WALD, A., „Sequential Analysis," J. Wiley & Sons, 1952.
6. *** "Statistical Research Group Columbia University. Sequential Analysis of Statistical Data: Applications." Columbia University Press, 1945.
7. WALD, A., Annals Math. Stat, **10**, 1939, p. 299.

Intrat în redacție: 15.XII.1982

TITUS CONSTANTINESCU

Natura unor impurităţi ce însoţesc produsul Furosemid

C.Z. 615.76:543.544

S-a stabilit că impurităţile prezentate în produsul Furosemid substanţă ca atare sau condiţionată (drajeuri şi soluţie injectabilă) pot reprezenta fie, produse de degradare termică, de hidroliză acidă sau, ca urmare a unui proces fotochimic. În toate cele trei procese apar aceleaşi produse (apreciate după valoarea Rf). Unul dintre aceştia a fost acidul 4—cloro—5—sulfamoilantranilic fiind presupus a rezulta şi alcoolul furfurilic instabil, ce se transformă. S-a postulat un mecanism de reacţie ce ar include un intermediar relativ instabil ce conţine gruparea — NH_2^+ —. Cromatografia pe strat subţire constituie o metodă adecvată pentru testarea purităţii şi aprecierea naturii impurităţilor.

The impurities contained in Furosemide, in pure state or pharmaceutically conditioned (pellets or injectable solution) are either products resulted from the thermal decomposition, acid hydrolisis, or products resulted from a photochemical process. În all the three processes, according to the Rf value, the same products occur. One of them is the 4-chloro-5-sulfamoylanthranilic acid, the other one being supposed to result from the unstable furfuryl alcohol. A reaction mechanism including a relatively unstable intermediate product containing the — NH_2 — group, was suggested, The thin layer chromatography constitutes an adequate method for purity tests and for studies concerning the nature of the impurities.

Было установлено, что примеси, присутствующие в продукте Фуросемид как, таковом или кондиционированном (драже и растворы для впрыскивания) могут быть продукты термической деградации, кислого гидролиза или фотохимического разложения. Во всех трех случаях появляются одни и те же продукты (по данным величины). Один из них это 4-хлор-5-сульфамоилан-транило-вая кислота. Предполагается также образование неустойчивого фурфурилового спирта, который претерпевает превращение. Постулируется механизм реакции, включающий сравнительно неустойчивое промежуточное соединение, содержащее группировку — NH_2^+. Тонкослойная хроматография является подходящим методом анализа чистоты и определения природы примесей.

Produsul Furosemid (I fig. 1) [acidul 4-cloro-N-(2-furfurilmetil)-5-sulfamoilantranilic] cunoscut şi sub denumirile de Fursemide, Lasilix, Lasix, este utilizat în terapeutică ca urmare a acţiunii sale diuretice [1]. Se obţine prin sinteză printr-una din căile citate de literatură [2, 3].

Deoarece, analiza prin cromatografie pe strat subţire (CSS) a evidenţiat în cazul lui I, substanţa ca atare sau condiţionată (drageuri şi soluţie injectabilă), prezenţa unor impurităţi, au fost efectuate cercetări pentru a se obţine informaţii privind natura acestora.

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de chimie fizică.

Investigaţiile întreprinse au dus la concluzia că impurităţile pot reprezenta fie produse de hidroliză acidă, de degradare termică fie, ca urmare a unui proces fotochimic. În toate cele trei situaţii, produsele de reacţie au fost aceleaşi. Dintre acestea, a fost identificat acidul 4-cloro-5-sulfamoilantranilic (II, fig. 1), presupunîndu-se că rezultă şi alcoolul furfurilic (III, fig. 1) instabil. S-a postulat astfel, pe baza datelor experimentale, un mecanism general de reacţie, care ar putea implica un intermediar instabil de tipul I' sau II" (fig. 1).

Se apreciază, de asemenea, că prin CSS se reuşeşte în condiţii optime să se testeze puritatea lui I. Se vor obţine astfel informaţii utile practic privind natura impurităţilor şi, ca urmare, se va putea interveni în tehnologiile de fabricaţie şi condiţionare.

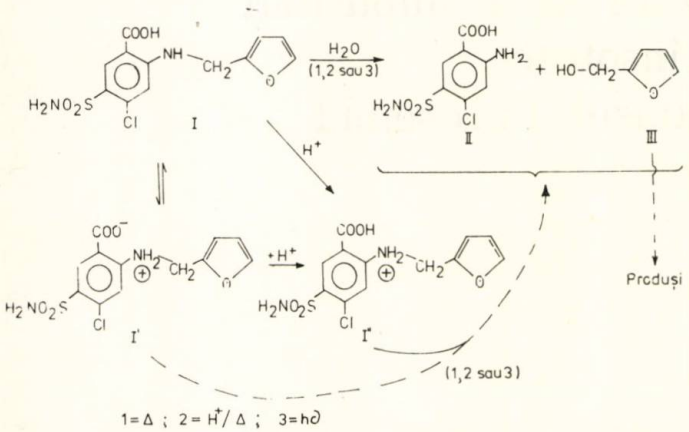


Fig. 1. Mecanismul de reacție propus pentru degradarea lui I sub acțiunea căldurii (Δ), a mediului acid la cald (H+/Δ) și ca urmare a unui proces fotochimic ($h\nu$)

Partea experimentală

Substanțe și reactivi

În experimentări s-a utilizat I substanță ca atare, a cărei puritate s-a verificat prin metodele citate [4].

I — condiționat (drajeuri și soluție injectabilă) a provenit din producția curentă.

Cu excepție *p*-dimetilaminobenzaldehidei (DMABA) (Merck), a acidului sulfamic (AS) (Merck), a diclorhidratului *N*-(l-naftil) etilendiaminei (NEDA) (Merck) și a fazei staționare pentru CSS (Merck), ceilalți reactivi și solvenți au fost indigeni de tip c.p. sau p.a

Condiții de analiză prin CSS

Fază staționară: plăci gata preparate cu silicagel (D. C. Fertigplatten G și GF_{254}, Merck), grosimea stratului 0,250 mm, neactivate.

Fază mobilă: benzen-acetonă-acid acetic glacial (7:2,5:0,5 V/V), ascendent unidimensional, pe o distanță de circa 12 cm, în atmosferă nesaturată.

Detectare: D_1 = localizare în U.V pe suport fluorescent la 254 nm sau, după fluorescența petelor pe cel nefluorescent, la 360 nm; D_2 = pulverizare cu o soluție de DABA (0,2% în etanol—HCl conc. 9,5:0,5 V/V) urmată de o încălzire circa 15 min. la 100—110°C; D_3=diazotare (cu $NaNO_2$ în mediul acid) și cuplare folosind reactivii AS, NEDA în concentrațiile și secvența operațiilor indicate în literatură pentru testările calitative [4]; operația se face prin pulverizare, între diazotare și cuplare, intervenind o pauză de circa 5 min. (la temperatura camerei, pentru uscarea plăcii și perfectarea reacției).

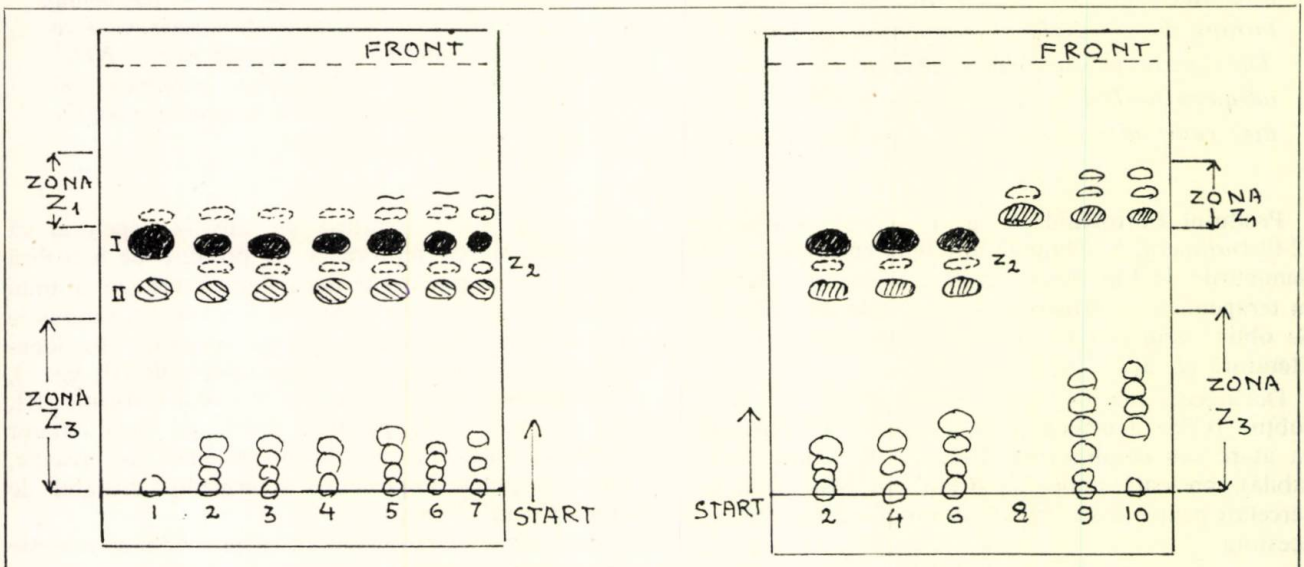
În figura 2 se prezintă o „cromatogramă model" privind dispunerea relativă față de I a produselor de degradare. O astfel de cromatogramă poate servi ca „amprentă" în vederea identificării compușilor (detalii în continuare).

Obținerea acidului 4-cloro-5-sulfamoilantranilic (II) — s-a realizat prin două variante: topirea lui I (rand.circa 40%) și nefluxarea lui I în HCl 1 N (rand. circa 55%). Produsul II s-a recristalizat din metanol (P.t. = 265°C la capilar, citat 264°C [5] și 269°C [2].

Rf II <Rf I (fig. 1), reacție pozitivă la detectare prin D_2 (fără încălzire) și prin D_3.

II — astfel obținut s-a utilizat ca „standard" în determinările CSS.

II — ca „standard" pentru CSS poate fi obținut și „in situ" pe startul cromatoplăcii. În acest scop, se aplică I ca atare (în acetonă sau în HCl 0,1N) și apoi, cromatoplaca se încălzește circa 15 min. la 110°C, sau se iradiază un timp similar cu lumină UV. După efectuarea acestui tratament, se aplică alături de „standard" probele de analizat efectuîndu-se developarea și detectarea în condițiile descrise. Se obține pentru „standard" o cromatogramă de tipul celei descrise în fig. 2-a.



a) Fig. 2. Evidențierea prin CSS a produselor de degradare ale lui I: b)

a = cromatogramă model; *b* = evidențierea lui III în zona Z_1; *1* = probă din I (subst. ca atare); *2* = I topit; *3* = I încălzit 10 min. la 120°C pe linie de start; *4* = I încălzit cu HCl 0,1 N; *5* = I în acetonă la lumină (circa 20 ore); *6* = I iradiat U.V.; *7* = I iradiat pe linia de start; *8* = III; *9* = III încălzit cu HCl 0,1 N; *10* = III iradiat U.V. Condițiile CSS sînt cele descrise la partea experimentală.

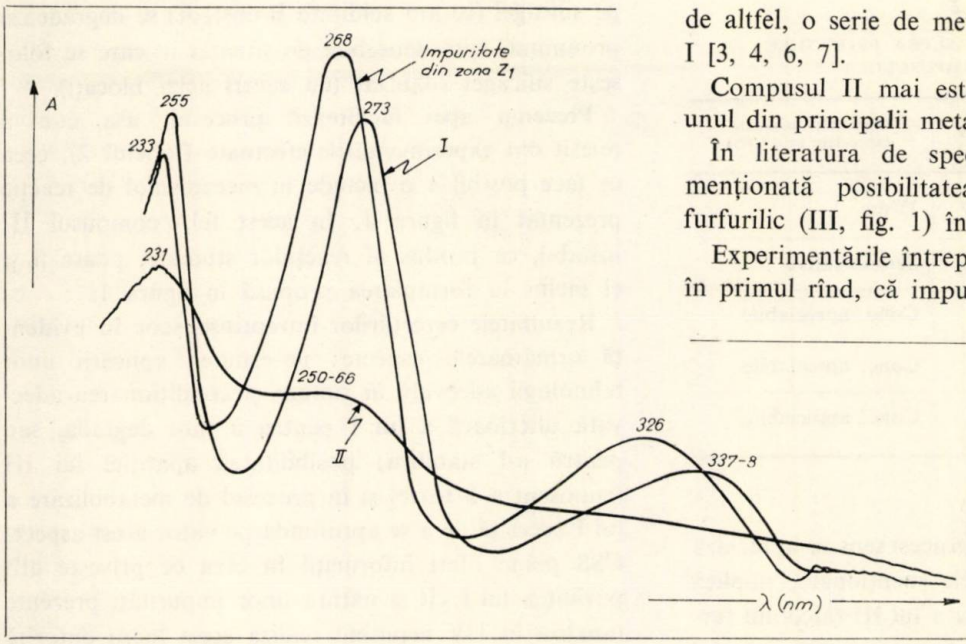


Fig. 3. Spectrul în UV al lui I, II şi al unui compus izolat prin CSS din zona Z_1 (fig. 2 a, b). Condiţiile de lucru sînt cele menţionate la partea experimentală.

de altfel, o serie de metode pentru determinarea lui I [3, 4, 6, 7].

Compusul II mai este menţionat a reprezenta şi unul din principalii metaboliţi ai lui I [3, 8].

În literatura de specialitate consultată nu este menţionată posibilitatea formării şi a alcoolului furfurilic (III, fig. 1) în procesul discutat.

Experimentările întreprinse au condus la concluzia, în primul rînd, că impurităţile evidenţiate prin CSS,

Determinările spectrale în UV s-au efectuat cu un aparat PYE UNICAM SP800 (Anglia) în cuve de 1 cm, folosind ca solvent metanolul; spectrele în UV ale lui I [3, 6, 7], II şi ale unui compus „X" izolat din zona Z_1 (fig. 2) sînt prezentate în figura 3.

Experimentările privind influenţa unor tratamente aplicate lui I s-au efectuat în condiţiile menţionate în tabelul 1. Produsele de reacţie au fost evidenţiate prin CSS în condiţiile descrise.

Rezultate şi discuţii

Efectul temperaturii asupra lui I în mediul acid este cunoscut [6, 7]. Are loc un proces de hidroliză, rezultînd II [6, 7]. Pe acest principiu, se bazează în cazul lui I, substanţă ca atare sau condiţionată (drajeuri şi soluţie injectabilă) reprezintă fie produse de degradare termică sau hidroliză acidă fie, ca urmare a unui proces fotochimic. Acest aspect a fost elucidat prin observaţii privind apariţia compuşilor similari cu impurităţile (în ceea ce priveşte valorile Rf şi comportarea la detectare) atunci cînd I este supus acestor tratamente (fig. 2-a şi tabelul 1). Concentraţia compuşilor creşte odată cu creşterea intensităţii tratamentului ceea ce constituie un alt argument în favoarea interpretării menţionate.

În al doilea rînd, s-a constatat că indiferent de tratamentul aplicat lui I, compusul II a fost unul din principalele produse de reacţie alături de alţii rămaşi

Tabelul 1

INFLUENŢA UNOR TRATAMENTE ASUPRA COMPUSULUI I. CONDIŢII DE LUCRU ŞI REZULTATE

Produsele de reacţie evidenţiate prin CSS (fig. 2a)	Tratamentele aplicate														
	influenţa temperaturii				influenţa acidităţii					influenţa luminii şi a radiaţiilor UV				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Zona $'Z_1''$	++	+	+	++	(+)	(+)	+	++	++	+	?	+	++	++
I (nereacţionat)	+	+++	+++	++	+++	+++	+++	+	+	+++	+++	+++	++	++
Z_2	+	−	−	+	−	−	+	+	+	+	−	(+)	+	+
II	+++	(+)	+	++	(+)	(+)	+	+++	+++	++	(+)	+	++	+++
Zona $'Z_3''$	+	(+)	+	+	(+)	(+)	+	+	+	+	−	(+)	+	+

Influenţa temperaturii: 1 = I topit; *2* = I în acetonă încălzit circa 30 min.; *3* = I în acetonă — apă, încălzit circa 30 min.; *4* = I depus pe stratul unei cromatoplăci şi încălzit circa 30 min. la circa 120°C.

Influenţa acidităţii: 1 = I în acetonă + HCl 0,1 N circa 24 ore, la întuneric; *2* = I umectat cu HCl 0,1 N, circa 24 ore la întuneric; *3* = I în acetonă + HCl 0,1 N circa 30 min. la cald; *4* = 1 în HCl 0,1 N la fierbere; *5* = 1 + HCl 0,1 N pe stratul unei cromatoplăci, circa 15 min. la circa 120°C;

Influenţa luminii şi a radiaţiilor U.V.: 1 = I în acetonă, la lumina şi temperatura camerei, circa 24 ore; *2* = 1 substanţă ca atare, la lumină timp de circa 24 ore; *3* = 1 umectat cu apă, la lumină, timp de 24 ore; *4* = 1 în acetonă, iradiat circa 30 min. cu lumină U.V. (lampă cu mercur); *4* = 1 pe stratul cromatoplăcii iradiat U.V. + = prezent; — = absent; ? = neconcludent; (+) = urme.

Tabelul 2

INFLUENȚA UMIDITĂȚII (U%) ASUPRA PROCESULUI DE DEGRADARE A COMPUSULUI I

Proba analizată	U, %*	Impurități prezente (apreciate prin CSS)
I — Substanțe ca atare	0,07	Urme
I — Substanțe ca atare	0,15	Semnificative
I — Drajeuri Pr. 1	6,1	Conc. apreciabile
I — Drajeuri Pr. 2	4,1	Conc. apreciabile
I — Drajeuri Pr. 3	2,6	Conc. apreciabile

* S-a determinat la etuvă (100°C) .

neidentificați (tabelul 1, fig. 2). În acest sens, se apreciază că apariția lui II în procesele menționate, implică mai mult ca probabil și pe cea a lui III (alcoolul furfurilic). Acesta, este știut a fi un compus instabil care, cu ușurință se poate în condițiile experimentate transforma. Într-adevăr, aplicînd lui III tratamentele la care a fost supus *I*, se obține un amestec de compuse în care predomină cei cu Rf > Rf I, identic cu cei ce constituie zona Z_1 detectată în cazul I impur sau, supus acestor tratamente (fig. 2b). Încercările de a determina alături de I pe III prin gazcromatografie (GC), nu au condus la rezultate certe. Aceasta deoarece, s-a constatat că I pur se descompune în timpul analizei într-un compus cu același timp de retenție ca și III (probabil, chiar în injectorul aparatului sub acțiunea temperaturii ridicate). Literatura de specialitate menționează determinarea GC a lui I sub formă de derivat trimetilat [9], operație cu care nu s-a dorit să se intervină în cazul de față pentru a nu produce eventuale transformări și în acest fel, să se eroneze rezultatele.

Celelalte produse de reacție evidențiate prin CSS dar rămase neindentificate pot proveni din procesele secundare ce vizează și pe II și III după cum a reieșit din experimentările întreprinse.

Similitudinea în ceea ce privește produsele de reacție rezultate ca urmare a celor trei tratamente aplicate lui I (fig. 2 a, tabelul 1) sugerează posibilitatea existenței unui intermediar I′ sau I″ (fig. 1). Structurile de tipul I′ și I″ sînt relativ instabile ca urmare a existenței grupării — NH_2^+. În cazul de față, astfel de structuri pot fi posibile din două considerente: salifierea internă (intramoleculară) (I′ fig. 1) și cea intermoleculară sau cauzată de mediul acid (I″ fig. 1). Rezultă că *p*H-ul mediului poate influența (favoriza) acest proces. Într-adevăr, I încălzit într-o soluție de Na OH 0,1 N se descompune foarte puțin, spre deosebire de I încălzit în HCl 0,1 N; I încălzit pe silicagel (ce are aciditate Brönstedt) se degradează pronunțat, spre deosebire de situația în care se folosește silicagel silanizat (cu centri acizi blocați).

Prezența apei facilitează procesul, așa cum a reieșit din experimentările efectuate (tabelul 2), ceea ce face posibil a o include în mecanismul de reacție prezentat în figura 1. În acest fel, compusul III instabil, ca produs al reacțiilor studiate, poate fi și el inclus în formularea propusă în figura 1.

Rezultatele cercetărilor întreprinse scot în evidență următoarele aspecte: necesitatea aplicării unor tehnologii adecvate în sinteza și condiționarea adecvată ulterioară a lui I pentru a nu-l degrada, sau pentru a-l stabiliza; posibilitatea apariției lui III (cunoscut a fi toxic) și în procesul de metabolizare a lui I necesită de a se aprofunda pe viitor acest aspect; CSS poate oferi informații în ceea ce privește atît puritatea lui I, cît și natura unor impurități prezente (analiza în UV neputînd realiza acest lucru datorită interferențelor după cum se exemplifică în fig. 3). În acest scop, se recomandă tehnica „cromatogramei model" (amprentă) descrisă la partea experimentală.

Concluzii

Cercetările întreprinse au evidențiat faptul că impuritățile organice prezente în produsul Furosemid (substanță ca atare sau condiționată) pot proveni ca urmare fie, a unui efect termic (> 50°C), a unei hidrolize acide (în special la cald) sau al unui proces fotochimic.

Unul dintre produsele de reacție a fost identificat a fi acidul 4-cloro-5-sulfamoilantranilic fiind presupus a rezulta și alcoolul furfurilic (instabil). S-a postulat un mecanism de reacție în care ar putea fi implicat un intermediar instabil (ca urmare a unei structuri ce include gruparea — NH_2^+ —).

Pentru analiza adecvată a purității se recomandă metoda CSS ce poate furniza și date legate de natura impurităților.

Bibliografie

1. *** The Merck Index., Eighth Edition, Merck & Co., Inc., New York, 1968, p. 477.
2. STURM, K, SIEDEL W., WEYER, R. și RUSCHIG, H., Chem. Ber., **99**, 1966, p. 328.
3. SIEDEL, W., STURM, K., MUSCHAWECK, R., Prod. et Prob. Pharm., **22**, nr. 12, 1967, p. 867.
4. *** Farm Rom. ed. IX, Edit. Medicală, 1976, p. 328.
5. SIEDEL, W., STURM, K. și SCHENRICH W., Chem. Ber, **99**, 1966 p. 345.
6. HAJDU, P. și HÄUSSLER, A. Arzneimittel Forsch., **14**, 1964, p. 709.
7. SALIM, E. F., HÄUSSLER, A. și VANGHAN, J. B. J. Pharm. Sci., **57**, nr. 4, 1968, p. 640.
8. SCHÄFER, M. HEINRICH, E., și MUTSCHLER, E., J. Chromatogr., **143**, 1977, p. 636.
9. LINDSTRÖM, B., și MOLANDER, M., J. Chromatogr., **101**, 1974, p. 209.

Intrat în redacție: 25.VI.1982

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Tendințe în industria îngrășămintelor cu azot

„Viitorul arată întunecat în 1983 pentru amoniac" este titlul articolului de fond al revistei Nitrogen din ianuarie-februarie 1983. Într-adevăr, procesul de reducere a consumului de îngrășăminte cu azot, care a început, pe plan mondial, în anul 1981, s-a intensificat în anul 1982, fapt confirmat și de scăderea prețurilor de vînzare pentru aceste produse. Astfel, în timp ce în luna iulie a anului 1981 prețul de livrare a amoniacului, în S.U.A., în zona Golfului, a fost de 190—198 $/t, f.o.b., în luna decembrie a aceluiași an acesta a scăzut la 140—145 $/t, iar după alte douăsprezece luni, respectiv în decembrie 1982, la 124—130 $/t.

În acest răstimp, s-au închis temporar sau definitiv pe plan mondial instalații de îngrășăminte, cu o capacitate totală de producție de circa 5 mil. t/an N, din care, numai în S.U.A., de 4,1 mil. t/an N.

Situația industriei îngrășămintelor cu azot este deosebit de grea din cauza mai multor factori asupra cărora producătorii pot acționa în foarte mică măsură. Scăderea consumului mondial de îngrășăminte cu azot, în anul 1981/82, este, în primul rînd, un rezultat al recesiunii mondiale actuale.

În America de Nord, venitul net al fermierilor a scăzut în ultimii trei ani, succesiv, în momentul de față înregistrîndu-se cel mai redus venit net din ultimii cincizeci de ani. Datorită nivelului redus de prețuri ale cerealelor și datorită creșterii în mod simultan a prețului mașinilor agricole și a combustibililor, fermierii folosesc cantități mai mici de îngrășăminte. O situație similară este și în țările vest-europene, unde dobînzile mari, la care sînt supuse creditele, au dus, de asemenea, la limitarea consumului de îngrășăminte. În țările în curs de dezvoltare din Africa, Asia și America de Sud, reducerea subvențiilor, dublată de creșterea simultană a prețurilor combustibililor și a mașinilor agricole, a dus la reducerea și mai accentuată a consumului de îngrășăminte.

Toți acești factori duc pe experți la concluzia că, în anul 1982/1983, consumul de îngrășăminte cu azot nu va depăși, pe plan mondial, 62,8 mil. t N.

În S.U.A., acest consum a scăzut de la 10,8 mil. t N, în anul 1980/81, la 10,0 mil. t, în anul 1981/82. Guvernul federal a stabilit o reducere a suprafețelor cultivate, cu 15%, ca un mijloc de reducere a producției și de stabilizare a prețurilor cerealelor, în speranța îmbunătățirii venitului net al fermierilor. Observatorii subliniază însă faptul că nu există un control al reducerii suprafețelor cultivate și că, la sfîrșitul lunii octombrie, 1982, suprafața totală însămînțată cu grîu era echivalentă cu cea din anii anteriori, așa încît se pare că ori nu s-a respectat reglementarea de reducere a suprafețelor, ori o parte din culturi vor fi abandonate. Și aceasta, într-o perioadă în care organisme internaționale, ca F.A.O., semnalează că, pe plan mondial, sute de milioane de oameni sînt malnutriți și există milioane de oameni subnutriți, în țările subdezvoltate.

În țările vest-europene, situația este mai puțin alarmantă decît în S.U.A., întrucît, în anul 1982, recolta a fost bună, iar prețurile cerealelor, în țările membre ale Pieței comune, au fost mai mari, asigurîndu-le fermierilor un venit net satisfăcător, care le va permite în acest an o creștere a consumului de îngrășăminte.

În țările în curs de dezvoltare din Asia, care trec prin dificultăți financiare mari, creșterea prețurilor îngrășămintelor cu azot va conduce la un indice de creștere a consumului mai redus, în prezent și în anii următori, decît cel realizat în ultimii ani.

În aceea ce privește utilizările industriale ale amoniacului, cei doi consumatori principali sînt acrilonitrilul și caprolactama. În țările industrializate, mari producătoare și totodată consumatoare ale acestor produse, se remarcă o tendință continuă de reducere a consumului de covoare, țesături, tricotaje, și stofe consumatoare de fibre poliacrilonitrilice și poliamidice, precum și de anvelope, consumatoare de rețele cord din fibre poliamidice, ca urmare a recesiunii economice generale, așa încît nu se întrevede o creștere a consumului de amoniac pentru aceste scopuri.

În aceste condiții, singurele țări la care se întrevede o creștere a consumului de amoniac atît pentru îngrășăminte, cît și pentru utilizare industrială, rămîn țările socialiste.

În această premisă, s-a întocmit următoarea prognoză privind evoluția producției și consumului mondial de amoniac, exprimat în milioane tone (tabelul 1).

Trebuie menționat faptul că în prognoza publicată în revista Nitrogen, ianuarie—februarie 1983, necesarul de amoniac pentru îngrășăminte este cu 9% mai mare decît în tabelul 1 și, ca urmare, indicele de utilizare a capacităților de producție este în mod proporțional mai mare, datorită pierderilor ce se apreciază că provin din transformarea amoniacului în îngrășăminte și din manipularea acestora, pe care le considerăm puțin exagerate, așa încît nu au fost incluse în acest tabel. Oricum, cu sau fără aceste pierderi, excedentul de capacitate nu se reduce în următorii cinci ani, capacitățile noi de producție, ce urmează a fi puse în funcțiune în zonele geografice ce dispun de gaze naturale ieftine, generînd închiderea altor instalații, ce funcționează în alte zone, pe bază de fracții petroliere.

Producătorii de amoniac de pe piața nord-americană, a căror instalații au funcționat în 1982 mai ineficient decît oricînd în trecut, speră că și în acest an prețul acestuia va crește, în medie, la 150 $/t, iar, în anul 1984, la 166 $/t. La nivelul anului 1986, ei speră că amoniacul se va vinde cu 186 $/t f.o.b. Aceste niveluri de prețuri, ținînd seama și de indicele de inflație anuală, nu vor redresa total industria de amoniac. Este necesară găsirea unor noi tehnologii, care să permită obținerea amoniacului cu consumuri mai reduse de energie și deci, în costuri mai mici. Pe această linie, în ultimii ani s-a depus, în multe țări, o activitate de cercetare foarte susținută, a cărei rezultate au și început să se întrevadă. În rîndurile următoare se vor da cîteva exemple privind o nouă generație de tehnologii pentru sinteza amoniacului.

Astfel, în cadrul unei conferințe ce a avut loc la sfîrșitul anului 1982 la Los Angeles, în California, organizată de Institutul american de inginerie chimică, compania britanică I.C.I. a făcut cunoscut noul procedeu AMV, ce va fi utilizat în instalația de amoniac de 400 000 t/an, ce se află în curs de construcție la Courtright, în Canada.

Tabelul 1

Anul	1981/82	1982/83	1983/84	1984/85	1985/86	1986/87
Consum pentru îngrășăminte	60,8	62,8	65,9	68,5	71,2	73,8
Consum pentru industrie	9,7	9,8	10,0	10,1	10,3	10,4
Total amoniac necesar	70,5	72,6	75,9	78,6	81,5	84,2
Capacitate mondială de producție	103,1	105,6	112,2	118,7	122,2	124,8
Indice de utilizare a capacității	68,5	69,0	68,0	66,5	67,5	67,5

Procedeul AMV utilizează un nou catalizator de sinteză, care permite realizarea acestuia la presiuni de 70—80 at, în loc de presiuni de peste 140 at, la cît funcţionează instalaţiile convenţionale. Această reducere a presiunii de lucru, la sub jumătatea celei folosite pînă în prezent, duce şi la o reducere a consumului de gaze naturale şi, deci, a costului. În noua instalaţie din Canada, compania I.C.I. anunţă un consum specific de 25,3 mil. BTU/t de amoniac.

Noul procedeu permite, în urma unei redimensionări optimizate a utilajelor, şi o reducere de 15—20% a valorii de investiţii. Instalaţia din Canada, care va fi pusă în funcţiune în anul 1984 şi la a cărei proiectare compania I.C.I. a colaborat cu firmele Uhde şi Foster-Wheeler, are o valoare totală de investiţii de 217 mil. $ canadieni.

În acest procedeu, gazul natural, folosit ca materie primă, este amestecat cu hidrogenul reciclat, încălzit şi desulfurat. După desulfurare, gazul metan este răcit, cu valorificarea căldurii, şi apoi este trecut printr-un saturator, unde vine în contact cu produsele condensate fierbinţi rezultate din proces. După ieşirea din saturator, gazul metan este amestecat cu vaporii de apă, pentru obţinerea unui raport de ordinul a 3:1 între abur şi carbon şi apoi, este supus reformării la presiunea de 28—35 at, şi temperatura de 700—770°C.

Gazul de sinteză, rezultat din primul reformer, este trecut într-un al doilea reformer, în prezenţa unui exces de aer preîncălzit. Reformerul secundar funcţionează la temperaturi variind între 850 şi 920°C, cantitatea de metan rezultată în aceste condiţii fiind de aproximativ 1%. Gazul de sinteză rezultat este răcit, cu valorificarea căldurii, şi apoi, trecut succesiv, prin două reactoare de conversie, primul de temperatură ridicată şi al doilea de temperatură joasă. După ieşirea din ultimul reactor, gazul este trimis la o instalaţie pentru eliminarea bioxidului de carbon şi, apoi, comprimat la presiunea de 90 at şi supus metanării.

După această ultimă reacţie, gazul este răcit, uscat, şi introdus în instalaţia de sinteză a amoniacului, care funcţionează la presiuni de 70—84 at. După ieşirea din reactor, gazele sînt răcite cu recuperarea căldurii, iar amoniacul este separat din gaze pe parcursul procesului de răcire, folosit sisteme de răcire mecanică.

Excesul de azot folosit la sinteza amoniacului îmbunătăţeşte viteza de reacţie şi reduce creşterea temperaturii în reactor.

Este de menţionat faptul că un procedeu, de asemenea de joasă presiune şi folosind de asemenea un nou catalizator, a fost pus la punct de compania italiană Fertimont, aparţinînd grupului Montedison.

Alte companii lucrează de asemenea, în mod asiduu, pentru realizarea de noi procedee, mai eficiente, de obţinerea amoniacului, unele din ele urmărind realizarea de procese cu totul noi, ce implică instalaţii noi, în timp ce altele se preocupă de posibilităţi de introducerea noilor tehnologii în instalaţiile existente, chiar dacă nu sînt tot atît de eficiente ca primele, dar prezentînd avantajul că implică volume mult mai reduse de investiţii.

Un astfel de exemplu este procedeul BYAS, pus la punct de compania engleză Humphreys şi Glasgow.

Fără a pătrunde în detalii tehnologice, trebuie menţionat că în noul procedeu un reformer, proiectat pentru o instalaţie de amoniac de 1150 t/zi, poate produce gaz de sinteză pentru o producţie de amoniac de 1800 t/zi. Investiţiile suplimentare sînt sensibil mai mici decît cele necesare realizării unei instalaţii care să asigure această diferenţă de capacităţi, aşa încît procedeul apare atractiv.

Oricum, acest procedeu asigură un consum de gaze naturale mai redus decît procedeele convenţionale, cu circa 4 mil. BTU pe tona de amoniac.

Poate că, în această înşiruire succintă de procedee îmbunătăţite de obţinere a amoniacului, ar mai trebui menţionat şi procedeul PARC, descris într-o notă anterioară şi aplicat într-o instalaţie de amoniac, de 400 t/zi, în curs de construcţie, în Grecia.

Toate aceste exemple nu fac decît să confirme că actuala situaţie conjuncturală de pe piaţa îngrăşămintelor cu azot poate fi ameliorată, cel puţin parţial, prin folosirea unor noi tehnologii de sinteză a amoniacului, care să prezinte consumuri energetice mai reduse.

Cazul amoniacului nu este unicul caz ce a generat ample cercetări generate de creşterea preţurilor hidrocarburilor. În activitatea de cercetare din domeniul petrochimiei, obţinerea etilenei prin procedee neconvenţionale care urmăresc în final reducerea consumului de hidrocarburi a căpătat, prin numărul de procedee publicate în ultimul timp, dimensiuni deosebite şi, întrucît majoritatea se găsesc deocamdată în fază experimentală, ele nu trebuie considerate decît doar ca un început.

Ritmul de desfăşurare a cercetărilor axate pe obţinerea unor noi tehnologii cu consumuri energetice mai reduse (etilena şi amoniacul fiind cele mai mari consumatoare de energie din industria chimică) este atît de alert, încît nu este deloc exclus ca, în deceniul următor, actualele tehnologii să rămînă numai în capitolele introductive ale tratatelor de specialitate care se referă la istoricul fabricaţiei produselor respective, acest fenomen fiind, de fapt, un răspuns de prestigiu al cercetărilor din domeniul chimiei, din toată lumea, la actualele necesităţi acute prin care trece omenirea.

Nitrogen, ian-febr. 1983; ECN 1059/1982.

M.L.

Tendinţe în evoluţia producţiei şi consumului mondial de sulf

În cadrul conferinţei internaţionale a sulfului, ce a avut loc la sfîrşitul anului trecut, la Londra, un grup de specialişti, din cadrul Biroului Minelor din S.U.A., au prezentat concluziile unui studiu privind evoluţia consumului mondial de sulf în cadrul actualului deceniu, din care se desprind următoarele: Consumul mondial de sulf în scopuri industriale este estimat, în anul 1990, la 31,6 mil. t, pentru utilizările actuale, la care se adaugă un consum potenţial de 6 mil. t. pentru noi utilizări, aşa încît consumul mondial de sulf se estimează, la nivelul anului 1990, la 37,6 mil. t, repartizate pe consumatori după cum urmează:

Utilizări actuale	31,6 mil. t
din care:	
— procedee metalurgice şi de prelucrarea minereurilor	6,15 mil. t
— industria hîrtiei şi celulozei	1,7 mil. t
— industria chimică şi pigmenţi	7,2 mil. t
— industria materialelor plastice şi a cauciucului	2,0 mil. t
— industria prelucrării ţiţeiului	5,6 mil. t
— alte utilizări	8,95 mil. t
Utilizări noi:	6,0 mil. t
din care:	
— pavarea drumurilor	4,5 mil. t
— betoane cu sulf	1,0 mil. t
— alte utilizări	0,5 mil. t

În anul 1981, producţia mondială de sulf a atins 55,7 mil. t, iar cea de acid sulfuric (calculat 100%) circa 140 mil. t. Consumul de acid sulfuric în scopuri industriale exprimată în sulf a atins 19,9 mil. t, la care trebuie adăugat un consum de alte 3,7 mil. t sulf, sub alte forme decît acidul sulfuric, aşa încît consumul mondial de sulf pentru industrie a atins, în anul 1981, 23,5 mil. t.

Repartizat pe zone geografice, consumul de acid sulfuric în scopuri industriale, în anul 1981, exprimat în mii tone sulf, a fost următorul:

— ţările socialiste din răsăritul Europei	7000
— S.U.A.	4200
— Canada	500
— Europa de Vest	4700
— Japonia	1300
— Africa de Sud	400
— Alţii	1800

Consumul de sulf în scopuri industriale depinde, în perspectivă, de evoluţia sectoarelor consumatoare şi de evoluţia tehnologiilor consumatoare de sulf, aşa încît prezintă mai multe incertitudini decît prognozele ce se pot face pentru produse cu un număr mai restrîns de sectoare consumatoare. De aceea, autorii studiului ale cărui concluzii se prezintă în această notă au întocmit un scenariu, pe baza evoluţiei consumului din S.U.A., extrapolîndu-l la consumul mondial, scenariu din care rezultă, aşa cum se va vedea în continuare, necesarul mondial de sulf în scopuri industriale.

Astfel, în anul 1981, consumul total de sulf pentru industria metalurgică şi de prelucrare a minereurilor, în S.U.A., a atins 1,16 mil. t şi se apreciază că, pentru anul 1990, acesta va creşte la circa 1,35 mil. t. Prin extrapolare la restul lumii, consumul de sulf pentru aceste ramuri industriale va atinge 4,8 mil. t, aşa încît consumul mondial va atinge 6,150 mil. t.

Pentru industria chimică şi a pigmenţilor consumul de sulf a scăzut masiv în ultimii ani, ca urmare a trecerii la fabricaţia bioxidului de titan prin procedee ce folosesc clorul în locul acidului sulfuric. În această situaţie, consumul de sulf în S.U.A., în anul 1990, este estimat la 1 mil, t şi, prin extrapolare, cel al restului lumii la 6,2 mil. t, aşa încît consumul mondial va fi de 7,2 mil. t.

În industria hîrtiei şi celulozei, consumul de sulf în S.U.A. a crescut, în perioada 1975—1981, de la 239 000 t, la 372 000 t, fapt ce permite autorilor să estimeze un consum de circa 400 000 t, la nivelul anului 1990, şi prin extrapolare pentru restul lumii, un consum de circa 1,3 mil. t, aşa încît consumul mondial va fi de 1,7 mil. t.

În industia materialelor plastice şi a cauciucului, consumul de sulf, din anul 1981, din S.U.A. a atins 463 000 t, apreciindu-se că, în anul 1990, va atinge 600 000 t. În această situaţie, prin extrapolare, consumul acestui sector în restul lumii nu va depăşi, în anul 1990, 1,4 mil. t, aşa încît consumul mondial va tinge 2 mil. t.

În industria de prelucrare a ţiţeiului, unde consumul de sulf a crescut, în ultimii ani, se estimează că acesta va atinge, în S.U.A., în anul 1990, 1,8 mil. t, care, prin extrapolare, duce la un consum la restul lumii, de 3,8 mil. t şi la un consum mondial de 5,6 mil. t.

În cadrul grupului de consumatori industriali încadraţi la rubrica „alte utilizări", grup ce cuprinde industria săpunurilor şi detergenţilor, a tăbăcăriei, a epurării apelor etc., consumul de sulf, în anul 1990, nu va depăşi 2 mil, t şi cel mondial 8,950 mil. t.

Deşi o astfel de prognoză este foarte laborioasă, ea nu formează o imagine cît de cît completă în problema evoluţiei producţiei şi consumului mondial de sulf pînă la sfîrşitul acestui deceniu, aşa încît noi date, de asemenea recent publicate, sînt necesare acestui scop.

Acestea au fost extrase dintr-un studiu efectuat în Anglia cu privire la evoluţia producţiei şi a consumului mondial de sulf, pînă în anul 1990. Din acest studiu se desprind următoarele: producţia mondială de sulf care în prezent depăşeşte consumul mondial, se apreciază că va cunoaşte un indice mediu anual de creştere, de 4%, pînă la sfîrşitul acestui deceniu, după care, acest indice se va reduce la 3% în perioada 1986—1990.

În aceste condiţii, producţia mondială de sulf, sub toate formele, se estimează că va creşte de la 54,21 mil. t, în 1981, la 62, 82 mil. t, în 1985, şi, respectiv, la 73,02 mil. t, în 1990, repartiţia producţiei pe grupe de materii prime fiind estimată după cum urmează (mil. t)

	1981	1985	1990
Sulf elementar	35,26	41,83	49,37
Pirită	8,88	9,99	11,41
Alte resurse	10,07	11,00	12,24

La sfîrşitul actualului deceniu, principalele mari producătoare de sulf vor fi Uniunea Sovietică, ţările din Orientul Mijlociu şi S.U.A., în care majoritatea producţiei va proveni din recuperarea sulfului din gazele naturale.

Circa jumătate din producţia mondială de sulf este consumată de către industria de îngrăşăminte fosfatice, a cărei perspectivă nu apare a fi prea optimistă, în actualul deceniu, aşa încît şi consumul mondial de sulf nu se întrevede a cunoaşte un indice anual de creştere mai mare de 3%, în perioada 1981—1985, faţă de 6% în perioada 1976—80 şi de 2,8% pe an în perioada 1986—1990.

În concluzie, producţia mondială de sulf se apreciază că va depăşi, în continuare, consumul mondial pînă la sfîrşitul acestui deceniu iar preţul sulfului elementar, care a crescut rapid în ultimii ani şi care a început să scadă abia în anul trecut va continua să scadă şi în viitor deşi procedeele convenţionale de extracţia sulfului sînt mari consumatoare de resurse energetice. Este probabil că acestea vor fi înlocuite cu procedee noi, menite să reducă costurile şi totodată preţul sulfului, contribuind indirect la reducerea preţurilor îngrăşămintelor fosfatice şi la redresarea şi acestui important sector industrial. Şi aceasta, întrucît, în prezent, 85% din producţia mondială de P_2O_5 este realizată cu ajutorul acidului sulfuric.

De aceea, afirmaţia că evoluţia industriei sulfului este condiţionată de cea a evoluţiei industriei de îngrăşăminte fosfatice este tot atît de valabilă ca şi afirmaţia că evoluţia industriei de îngrăşăminte fosfatice este condiţionată de cea a evoluţiei industriei sulfului, aşa încît singura concluzie ce se poate trage este că aceste două ramuri industriale sînt dependente reciproc, tehnologiile noi cu costuri mai mici realizate în fiecare din ele contribuind la dezvoltarea ambelor sectoare şi, în final, la dezvoltarea producţiei de cereale a omenirii.

Deşi în ultimii ani s-au elaborat numeroase procedee de obţinerea îngrăşămintelor fosfatice cu ajutorul acidului azotic în locul acidului sulfuric pentru a restrînge dependenţa îngrăşămintelor fosfatice de consumul de sulf, producţia nitrofosfaţilor (un amestec de fosfat monocalcic şi azotat de calciu, acoperind în prezent 10% din consumul mondial de îngrăşăminte fosfatice) dezvoltarea în continuare a producţiei acestor sortimente pare a avea în continuare o creştere limitată. În schimb, s-a extins rapid, în ultimii ani, producţia fosfaţilor de amoniu la care acidul fosforic este obţinut prin atacul fosforitelor fie cu acid sulfuric, fie cu acid azotic.

Dezvoltarea, în continuare, a acestor sorturi superioare de îngrăşăminte este condiţionată atît de evoluţia consumului de îngrăşăminte, legat de criza economică mondială, cît şi de preţul de cost al amoniacului şi a acidului sulfuric, element condiţionat la rîndul său de tehnologiile ce vor fi aplicate. Oricum economii impuse de reducerea costului îngrăşămintelor, nu vor permite extinderea fabricaţiei acidului fosforic decît în apropierea zăcămintelor de fosfaţi, acidul superfosforic fiind astăzi un produs de circulaţie largă în comerţul internaţional.

ECN 1059, 1061/1982

M.L.

Dificultăţi ce apar în utilizarea gazelor de sondă lichefiate

În ultimii doi ani, entuziasmul cu care a fost privită utilizarea gazelor de sondă lichefiate, ca materie primă pentru obţinerea etilenei, a scăzut considerabil, datorită, în principal, faptului că diferenţa de preţ dintre benzina de piroliză şi acestea s-a redus simţitor.

În aceste condiţii, consumul de gaze de sondă lichefiate, estimat în urmă cu doi ani, la 60 mil. t/an, pentru anul 1985, este estimat, în prezent, pentru acelaşi an la nu mai mult de jumătate. Recent, Arabia Saudită, cea mai mare producătoare şi exportatoare de gaze de sondă lichefiate şi-a formulat intenţia de a livra aceste gaze la un preţ de 85% din cel al ţiţeiului arab uşor, pe bază de putere calorifică.

În aceste condiţii, se estimează că ponderea etilenei obţinută din gaze naturale lichefiate va creşte de la 7% din producţia totală, în 1981, la 13%, în 1985, şi, respectiv, la 15%, în 1990, indici simţitor reduşi faţă de cei prezumaţi cu numai un an sau doi în urmă.

Ţinînd seama de faptul că actualele instalaţii de piroliză din Europa de Vest, proiectate a funcţiona cu benzină trebuie modificate şi dotate cu parcuri de rezervoare pentru gaze lichefiate care implică investiţii importante, şi că prin piroliza gazelor lichefiate de sondă rezultă în paralel cu etilena cantităţi mai mici de propilenă, de fracţie C4 şi de hidrocarburi aromatice, care pot dezechilibra actualele balanţe de produse intermediare de pe platformele petrochimice existente, care, în majoritatea cazurilor, sînt integrate, luarea deciziei în adoptarea acestei hotărîri se face cu tot mai multă prudenţă. Desigur, şi în funcţie de amplasamentul instalaţiei de piroliză, eficienţa trecerii de la benzină la gaze de sondă lichefiate diferă, instalaţiile cele mai avantajate fiind cele amplasate în apropierea porturilor maritime în care se pot amenaja terminale pentru descărcarea şi depozitarea gazelor de sondă lichefiate.

Dintre companiile vest-europene interesate în trecerea la utilizarea gazelor de sondă lichefiate, în stadiul cel mai avansat se află Compania Dow Chemical, care a cheltuit 100 mil. $ pentru realizarea unui terminal la Terneuzen, în Olanda, menit să asigure cu 50% din consumul total de hidrocarburi instalaţia de piroliză pe care o deţine şi care dispune de o capacitate de producţie de 960 000 t/an etilenă.

Acest terminal este echipat cu două rezervoare cu răcire cu o capacitate totală de depozitare de 55 000 m^3 (investiţia specifică este de 1 mil. $/1000 m^3) ce vor fi puse în funcţiune în acest an şi cu două docuri la care pot acosta vase de capacităţi mari (pînă la 125 000 m^3). Gazele de sondă lichefiate urmează să fie importate din Arabia Saudită, cu care compania Dow a semnat un nou contract, pe 5 ani, pentru livrarea a 100 000 t/an.

Compania olandeză D.S.M., care intenţiona de asemenea să-şi asigure necesarul de hidrocarburi pentru instalaţiile de piroliză, în proporţie de 15%, cu ajutorul gazelor de sondă lichefiate, a amînat decizia finală datorită crizei economice generale, intenţionînd mai întîi să se redreseze înainte de a ataca acestei noi investiţii.

Compania Shell, care intenţiona de asemenea să înlocuiască parţial benzina cu gaze de sondă a amînat lucrarea deciziei finale datorită tot necesităţii unor investiţii suplimentare în conjunctura actuală în care cea mai mare incertitudine este evoluţia preţului gazelor, precum şi a ţiţeiului.

Din studiile efectuate cu privire la eficienţa economică a acestor gaze a rezultat că pentru a fi competitive, preţul propanului trebuie să nu depăşească 90% din cel al benzinei de piroliză, iar cel al butanului 95%. Dar acest preţ trebuie să atingă nivelele menţionate franco instalaţia de piroliză şi nu franco port producător, întrucît, de exemplu, transportul gazelor de sondă lichefiate şi transvazarea acestora din vase maritime în barje pentru aducerea acestora la instalaţii de piroliză a companiei DOW măreşte costul materiei prime cu 25 $/t şi, respectiv, costul etilenei produse cu 100 $/t. Din aceleaşi studii a rezultat că, la majoritatea instalaţiilor de piroliză proiectate pe benzină sînt neceare investiţii în valoare de 25–30% din cele efectuate la realizarea lor, pentru a le mări flexibilitatea şi a le asigura funcţionarea pe gaze de sondă lichefiate, aşa încît, în prezent cele mai optimiste estimări duc la concluzia că, în anul 1990, la un nivel de producţie al etilenei de 12–13 mil. t, în ţările vest-europene, cantitatea de etilenă realizată din gazele de sondă lichefiate nu va depăşi 5 mil. t, faţă de 1,6 mil t, cît s-a realizat cu ajutorul acestora în aceste ţări în anul 1982. În această ipoteză, consumul de gaze de sondă lichefiate de ţările vest europene pentru obţinerea etilenei nu va depăşi 20 mil. t. Capacităţile de producţie de gaze de sondă lichefiate ale ţărilor capitaliste în mil. t este următoarea:

	1980	1985	1990
Arabia Saudită	6,940	13,200	13,460
Kuwait	2,940	3,500	3,800
Abu Dhabi	1,970	2,500	3,000
Algeria	1,200	4,425	5,425
Mexic	4,000	5,850	7,000
Marea Nordului	1,000	3,500	4,700
Total	18,050	32,975	37,385

Desigur, aceste cifre nu prezintă o certitudine întrucît volumul producţiei de gaze de sondă lichefiate nu este condiţionat numai de capacitatea instalaţiilor de lichefiere, ci şi de volumul extracţiei de ţiţei care, în ultimul timp, nu manifestă tendinţe de creştere, ca urmare a scăderii consumului mondial de ţiţei.

Oricum, experţii vest-europeni apreciază această dinamică ca realistă şi consideră că în următorii trei-patru ani Algeria va deveni principalul furnizor de gaze lichefiate pentru ţările vest-europene.

Pentru creşterea producţiei de gaze de sondă lichefiate din Marea Nordului s-au elaborat variante în care volumul producţiei să fie mai mare decît cel menţionat în tabel cu circa 2 mil. t/an, dar analizele economice efectuate au dus la concluzia că acest spor de producţie nu este eficient.

În Indonezia se fac de asemenea studii privind sporirea producţiei de gaze lichefiate, nivelele propuse neprezentînd încă certitudine.

Dintr-un studiu recent efectuat de experţi britanici, rezultă că producţia mondială de gaze lichefiate disponibile pentru export va spori de la 19 mil. t, în 1979, la 31–41 mil. t, în 1985, şi, respectiv, la 41–47 mil. t în 1990.

Problema desfacerii acestei producţii este condiţionată în primul rînd de preţ. Producătorii actuali, descoperind noile posibilităţi de utilizare a acestora, sînt tentaţi să ridice preţul acestora, fără să ţină seama de faptul că trecerea la utilizarea lor trebuie să fie eficientă şi pentru consumatori, dar viitorul îi va constrînge să renunţe la opţiunile iniţiale. Astfel, într-una din variante, Arabia Saudită a propus ca iniţial preţul gazelor de sondă lichefiate să revină la 85% din cel al ţiţeiului brut, cu o creştere anuală a preţului cu 2%, astfel ca înainte de sfîrşitul acestui deceniu, el să ajungă la 95% din preţul ţiţeiului.

Experţii britanici apreciază că, în aceste condiţii, produsul nu va avea desfacere, preţul corect fiind în anul 1990 de 70% din cel al ţiţeiului la acea dată.

În acest „război al preţurilor" se pare că Japonia va rămîne factorul determinant, întrucît ea este ţara ce ar putea deveni cea mai mare importatoare de gaze naturale lichefiate, dacă îşi va trece instalaţiile de piroliză pe aceste gaze. S.U.A. va extinde valorificarea propriilor resurse şi va importa, în ipoteza utilizării acestora pe scară largă, necesarul suplimentar din Canada şi Mexic iar ţările vest europene îşi vor asigura sporul necesar de gaze lichefiate (care este relativ mic, de la 17 mil. t în 1979 la 20 mil. t, în 1985) din zăcămintele din Marea Nordului şi din Nordul Africii.

Exportul de gaze lichefiate ar putea creşte numai în măsura în care se va extinde utilizarea acestora pe actualele sisteme de distribuţie a gazelor în scopuri casnice, butanul şi amestecul propan-butan fiind utilizat pe scară largă drept combustibil menajer de cel puţin cinci decenii.

În ceea ce priveşte utilizarea lor în rafinării, aşa cum s-a văzut, extinderea acesteia depinde de condiţiile de transport şi respectiv de amplasarea rafinăriilor. Grupul francez Atochimie susţine de exemplu, că pentru extinderea utilizării lor, preţul acestora trebuie corelat cu cel al ţiţeiului franco rafinărie astfel: dacă ţiţeiul franco rafinărie este de 300 $/t, preţul limită al butanului nu trebuie să depăşească 250 $/t în aceleaşi condiţii, iar cel al propanului 240 $/t.

La rafinăria de la Gonfreville francezii au construit recent o instalaţie de cracare a butanului cu o capacitate de prelucrare de 400 000 t/an, care urmează a fi pusă în curînd în funcţiune şi, în prezent, se studiază posibilităţile extinderii acesteia. La rafinăria de la Lavera aparţinînd grupului Naphtachimie o nouă instalaţie de cracare poate prelucra 400 000 t/an butan şi 25 000 t/an propan. Pentru asigurarea funcţionării continue a acestei instalaţii în acest an va fi pus în funcţiune un depozit subteran cu o capacitate de depozitare de 90 000 t. Proiectul prevede utilizarea a două cavităţi naturale de cîte 80 000 m^3 fiecare, din care una va fi destinată depozitării butanului în scopuri petrochimice, iar cealaltă depozitării acestuia în scopuri comerciale.

Alte rafinării din Franţa trec la utilizarea numai parţială a gazelor de sondă lichefiate datorită amplasamentului acestora şi a costului gazelor loco rafinării.

Compania engleză I.C.I. a modificat instalaţia nr. 6 de cracare de la Teeside astfel încît să poată folosi 50% din hidrocarburile necesare sub formă de gaze de sondă lichefiate. Intrucît în apropierea rafinăriei există zăcăminte de sare în care s-au creat cavităţi, acestea au fost transformate în depozite subterane cu o capacitate de depozitare de circa 100 000 t gaze naturale lichefiate.

Asemenea depozite subterane au fost amenajate şi în R. F. Germania, experţii apreciind că societăţile care deţin astfel de depozite ieftine pot cumpăra, la preţuri mai mici, gazele naturale lichefiate în perioadele de acalmie din vară, cînd consumul de gaze lichefiate în scopuri menajere este mult mai redus şi le pot refolosi mai tîrziu.

În nordul Europei instalaţii de cracare flexibile au fost puse în funcţiune de circa un deceniu. Astfel, în Norvegia, instalaţia de cracare de la Rafinăria de la Rafnes poate funcţiona cu pînă la 70% din materia primă necesară, sub formă de gaze naturale lichefiate. Această instalaţie consumă 700 000 t/an gaze naturale lichefiate extrase din zona Ekofisk.

O altă instalaţie de cracare flexibilă, modificată în acest sens recent, este cea de la Porvoo din Finlanda care poate prelua pînă la 20% gaze naturale lichefiate. Instalaţia de piroliză a companiei BASF de la Ludwigshafen R. F. Germania poate prelua 15% din necesar sub formă de gaze naturale lichefiate, iar instalaţia companiei Hülls de la Marl funcţionează în întregime cu butanul obţinut din gazele de rafinărie. Instalaţia de piroliză de la Köln aparţinînd companiei Esso poate de asemenea prelucra pînă la 15% din necesarul de hidrocarburi, sub formă de gaze de sondă lichefiate. Instalaţia de cracare de la Stenungsund-Suedia aparţinînd aceleiaşi companii a fost modificată, aşa încît din luna iulie 1983 poate folosi pînă la 50% gaze de sondă lichefiate.

În Elveţia, compania Lonza foloseşte 15–20% din necesarul de hidrocarburi al instalaţiei de cracare de la Visp, gaze de sondă lichefiate, iar compania Esso, în instalaţia de cracare de la Fawley foloseşte pînă la 15% din necesarul de hidrocarburi gaze de sondă lichefiate.

În măsura în care trecerea instalaţiilor de piroliză pe gaze de sondă lichefiate se va extinde pe plan mondial aceasta va avea un efect negativ pe piaţa propanului, a fracţiei C4 şi a hidrocarburilor aromatice care vor fi produse în cantităţi mult mai mici decît prin piroliza benzinei, situaţie ce va duce la creşterea preţurilor acestora, ieftinind etilena din benzină. Compania Dow dă, în acest sens, un exemplu al efectului flexibilităţii instalaţiilor de cracare, din propria experienţă. Astfel, într-o lună, instalaţia de cracare a înlocuit benzina cu 100 000 t propan; în acea lună producţia instalaţiei s-a redus cu 10 000 t propilenă şi 20 000 t benzen, aşa încît această trecere la gaze de sondă lichefiate are mai multe implicaţii decît apar la prima vedere.

Experţii apreciază că nici actualul raport de preţuri dintre ţiţei şi benzina de piroliză nu este satisfăcător şi se va modifica pînă la sfîrşitul acestui deceniu, de la actualul preţ al benzinei de piroliză de 1,2–1,25 ori la 1,15 ori preţul ţiţeiului. Aceasta şi datorită faptului că fracţiile mai uşoare vor fi disponibile în cantităţi tot mai mari ca urmare a trecerii pirolizelor pe gaze lichefiate, cît şi datorită faptului că prin trecerea fabricaţiei de polietilenă de joasă densitate la fabricaţia de polietilenă liniară de joasă densitate consumul de etilenă se va reduce întrucît dintr-o tonă de produs nou rezultă o suprafaţă mai mare de filme decît dintr-o tonă de produs convenţional.

În concluzie, deşi numărul experţilor ce cred că benzina de piroliză va rămîne, în continuare, materie primă de bază pentru obţinerea etilenei este din ce în ce mai mic, o trecere totală la gaze de sondă lichefiate nu se întrevede, soluţia de compromis cu achiziţionarea lor pe timpul verii cînd sînt mai ieftine şi folosirea lor în amestec cu benzina de piroliză pare a fi prognoza cea mai realistă.

ECN nr. 1063/1982 M.L.

Evoluţia producţiei şi consumului de polietilenă liniară de mică densitate pe piaţa vest-europeană

Apariţia pe piaţă a polietilenei liniare de mică densitate a coincis cu o conjunctură extrem de nefavorabilă pe piaţa polietilenei, în prezent existînd foarte mari excedente de capacităţi pe piaţa vest-europeană pentru poliolefine.

Deşi polietilena liniară a apărut pe piaţa vest-europeană de numai cîţiva ani ea nu constituie un produs nou. Primele cercetări pentru realizarea acestui nou polimer au început în anii '50 în cadrul companiei Du Pont, care în anii '60 a început să treacă la producţia industrială, în Canada, sub denumirea de „sclair".

Abia în anii '70 a început producţia pe scară largă a acestui produs de către compania Union Carbide (care l-a denumit polietilenă liniară de joasă densitate) în vederea înlocuirii polietilenei de joasă densitate faţă de care are proprietăţi fizico-mecanice superioare şi se credea pe atunci şi că ar fi mai ieftină. Timpul a confirmat însă numai prima ipoteză, cea în legătură cu preţul fiind infirmată (polietilena liniară este mai scumpă cu 18–20% faţă de cea pe care tinde să o înlocuiască).

Deosebirea de structură dintre cele două tipuri de polietilenă existente şi noul tip constă în faptul că în timp ce polietilena de densitate mică are o structură ramificată cu catene laterale de lungimi diferite iar polietilena de mare densitate are o structură liniară cu relativ foarte puţine sau deloc catene laterale, polietilena liniară de mică densitate are catene laterale de lungime uniformă, această structură realizîndu-se prin introducerea în procesul de polimerizare a etilenei a unei alfa-olefine cu care copolimerizează. Alfa olefinele cel mai frecvent utilizate pentru obţinerea polietilenei liniare sînt 1-butena sau 1-octena, ultima imprimînd polimerului realizat proprietăţi fizico-mecanice superioare.

Astfel, în anumite domenii de utilizare cum ar fi fabricarea de filme, proprietăţile superioare ale polietilenei linerare permit reducerea grosimii acestora la acelaşi efect util cu pînă la 30% faţă de cea a filmelor din polietilenă de mică densitate, o tonă de polietilenă liniară înlocuind 1,25–1,30 t polietilenă de mică densitate.

Deşi prezintă asemenea avantaje, evoluţia consumului de polietilenă liniară este destul de confuză, întrucît dinamica de consum a poliolefinelor nu manifestă tendinţe de creştere iar ţările producătoare au un mare excedent de capacităţi. După studiile de piaţă ale Companiei Dow Chemicals rezultă că în ţările vest-europene consumul de polietilenă de toate tipurile pentru filme a scăzut de la 2,7 mil. t, în 1980, la 2,48 mil. t, în 1982, pentru a atinge 2,58 mil. t, în 1985, iar ponderea filmelor în consumul total de polietilenă de toate tipurile a scăzut în aceste ţări de la 73,4%, în 1980, la 72,8% în 1982 şi se apreciază că va scade la 71,8%, în 1985.

Consumul total de polietilenă de mică densitate şi a polietilenei liniare în ţările vest-europene, a scăzut, conform aceloraşi estimări, de la 3,68 mil. t, în 1980, la 3,42 mil. t, în 1982, şi se prevede că va atinge 3,6 mil. t, în 1985.

După părerea companiei engleze de consulting Chem Systems, apărută la începutul acestui an, consumul de polietilenă de mică densitate a ţărilor vest-europene va evalua de la 3,41

mil. t în 1982, la 3,43 mil. t, în 1985, şi, respectiv, 3,23 mil. t, în 1990, ceea ce reprezintă o netă scădere a desfacerii. În schimb, această companie apreciază că pentru polietilena liniară consumul va creşte de la 120 000 t, în 1982, la 500 000 t, în 1985, şi, respectiv, 1 mil. t, în anul 1990, consum ce pe ansamblul polietilenelor de densitate mică apare mai optimist decît cel estimat de compania Dow Chemicals.

Extinderea consumului de polietilenă liniară este condiţionată în mare măsură de preţul acesteia în comparaţie cu cel al polietilenei de mică densitate. La sfîrşitul anului trecut, pe piaţa vest-europeană de mică densitate se vindea la 1,70—1,75 mărci/kg, iar cea liniară cu 1-butenă la 1,95—2,00 mărci/kg, şi cea liniară cu 1-octenă la 2,10 mărci/kg.

Pentru anul 1983, se apreciază că raportul de preţuri dintre cele trei sorturi, luînd ca bază preţul polietilenei de mică densitate, preţul polietilenei liniare cu 1 butenă, va fi cu 10% mai mare iar cel al polietilenei liniare cu 1-octenă cu 18—20% mai mare. Producătorii noului sortiment de polietilenă întîmpină dificultăţi în reducerea constului acestuia datorită preţurilor relativ ridicate a alfaolefinelor superioare. Astfel, în comparaţie cu preţul etilenei cel al 1-butenei este cu 40% mai mare iar cel al 1-octenei este dublu, situaţie ce nu promovează extinderea utilizării noii polietilene liniare.

O altă dificultate în promovarea extinderii utilizării polietilenei liniare constă în faptul că realizearea ei implică fie noi instalaţii sau transformarea unor instalaţii existente care şi aşa sînt disponibile. Opţiunea de realizare a unor instalaţii noi pentru fabricarea polietilenei liniare nu poate fi luată în consideraţie întrucît costul produsului este mai mare decît într-o instalaţie existentă modificată, iar modificarea unei instalaţii existente implică şi ea investiţii ce sînt apreciate la 10—20% din cele necesare unei noi capacităţi.

În sfîrşit, un al treilea şi poate cel mai grav factor pentru producătorii vest-europeni de polietilenă constă în faptul că extinderea producţiei de polietilenă liniară trebuie complet amortizată pînă în anul 1986, cînd se consideră că aceasta va fi exportată din ţările orientului mijlociu în Europa în cantităţi foarte mari, la preţuri mai mici.

De altfel, această instabilitate a preţurilor şi a desfacerii pe termen mai lung în industria petrochimică se reflectă în ultimul timp şi în analizele economice publicate în revistele de specialitate în care costurile se prezintă în mai multe variante în funcţie de durata de amortizare avută în vedere şi care de obicei se ia acum de 3—5 ani, ceea ce desigur creează dificultăţi şi mai mari în luarea deciziei în paralel cu o creştere importantă a cotei de risc.

Din aceste motive, revista britanică European Chemical News opiniază că, în cea de-a doua jumătate a actualului deceniu, există riscul creării unor capacităţi excedentare de polietilenă liniară care se vor adăuga capacităţile excedentare, ale celorlalte tipuri de polietilenă agravînd şi mai mult situaţia acestor produse. Oricum, păreri autorizate susţin că de acum încolo a preconiza noi investiţii pentru dezvoltarea producţiei de polietilenă liniară este prea tîrzie, ca acestea să poată fi vreodată amortizate.

Unul din cei mai mari producători de polietilenă liniară din Europa de Vest este compania suedeză Unifoskemi care produce 25 000 t/an, iar în anul acesta va pune în funcţiune o nouă instalaţie, aşa încît la sfîrşitul anului capacitatea totală de producţie a Suediei va fi de 150 000 t/an polietilenă liniară. Noua instalaţie este însă flexibilă ea putînd oricînd fi trecută pe fabricaţia de polietilenă de mare densitate în funcţie de cerinţele pieţei.

Un alt mare producător de polietilenă liniară este compania Dow Chemicals, care deţine două instalaţii şi anume una nouă amplasată în Olanda, pusă în funcţiune anul trecut cu o capacitate de producţie de 90 000 t/an şi una în Spania la Tarragona ce a fost modificată şi care dispune de o capacitate de producţie de 50 000 t/an care poate fi trecută şi pe polietilenă de mare densitate.
Compania British Petroleum deţine la Lavera în Franţa o instalaţie de 40 000 t/an care poate produce fie polietilenă liniară fie polietilenă de mare densitate.

Compania DMM deţine în Olanda o instalaţie de 50 000 t/an care este complet flexibilă putînd produce fie polietilenă liniară fie polietilenă de mare densitate, fie polietilenă de dénsitate medie. În prezent compania studiază posibilităţile de dublare a acestei instalaţii. Compania franceză C d F dispune de o instalaţie de 55 000 t/an polietilenă liniară şi pune în funcţiune în acest an o nouă instalaţie de 100 000 t/an, la Dunkerque, iar compania franceză Ato Chimie va pune în acest an în funcţiune o instalaţie de 30 000 t/an prin modificarea unei instalaţii existente.
În Italia compania Montedison a transformat recent o instalaţie existentă pentru a produce 40 000 t/an polietilenă liniară, iar compania Enoxy intenţionează să construiască o instalaţie de 100 000 t/an.
În R. F. Germania, singura companie care s-a preocupat de obţinerea polietilenei liniare a fost compania BASF care a cercetat şi pus la punct un procedeu propriu, cu care produce în instalaţii existente amenajate 20 000 t/an cu tendinţă de creştere la 70 000 t/an în 1985. În ceea ce priveşte construirea unei instalaţii noi de polietilenă liniară părerea companiei este că aceasta nu este necesară din punctul de vedere al desfacerii şi nici eficientă din punct de vedere economic.
Un potenţial producător de polietilenă liniară îl constituie compania austriacă Danubia Olefin Werke, care intenţionează să-şi transforme una din instalaţiile exstente, cumpărînd o licenţă din străinătate, precum şi compania Alcudia din Spania.
În Grecia, compania Himic care intenţionează să construiască o instalaţie de polietilenă de mică densitate şi una de mare densitate şi ale căror proiecte sînt într-un stadiu avansat şi-a manifestat interesul abandonării polietilenei de mică densitate în favoarea polietilenei liniare.
În faţa tuturor acestor intenţii apare importul din ţările orientului mijlociu din cea de-a doua jumătate a acestui deceniu, care va concura puternic pe producătorii vest-europeni.

De aceea, aşa cum s-a mai spus, evoluţia producţiei şi consumului de polietilenă liniară apare în ţările vest-europene destul de confuză.

E.C.N. nr. 1063/1982

M.L.

Perspective în evoluţia producţiei mondiale de metanol

În prezent, peste 90% din producţia mondială de metanol, care este estimată la peste 12 mil. t/an, este destinată utilizării acestuia în industria chimică, perspectivele extinderii acestui consum în mod substanţial fiind condiţionate de utilizarea lui în industria combustibililor.
Metanolul însuşi este un combustibil lichid ce poate fi obţinut din gazele de sinteză realizate prin gazificarea cărbunilor aşa încît realizarea lui în instalaţii de mare capacitate (şi deci cu costuri minime) permite o producţie de combustibili lichizi independentă de ţiţei. Cercetările recent efectuate au limitat totuşi folosirea acestuia în amestec direct cu benzina la sub 10%, aşa încît entuziasmul din urmă cu doi trei ani s-a mai redus. Acest aspect nu trebuie însă să ducă la concluzia că metanolul este un produs lipsit de perspective, în ceea ce priveşte extinderea utilizării.
În afara unor procedee noi în curs de experimentare privind utilizarea metanolului la obţinerea olefinelor trebuie menţionate următoarele produse, ce se obţin în mod curent din metanol: formaldehida prin oxidarea metanolului, acidul acetic prin carbonilarea metanolului, anhidrida acetică prin piroliza acidului acetic, etanolul, prin carbonilarea reductivă a metanolului cu ajutorul oxidului de carbon şi a hidrogenului, acetatul de vinil prin piroliza etilidendiacetatului obţinut la rîndul său din anhidridă acetică şi acetaldehidă, etilenglicolul din metanol, oxid de carbon şi oxigen prin intermediul esterului oxalic, precum şi alte numeroase produse, la care cele menţionate pînă acum constituie materii prime, cum este de pildă metil-*terţ*-butileterul etc.

Cu toate aceste avantaje, criza economică din țările capitaliste a dus, de exemplu, în S.U.A., la situația ca indicele de utilizare al instalațiilor de metanol să scadă de la 84%, în 1981, la 82%, în anul 1982, iar pentru anul 1983 se prevede că acesta va atinge abia 73%.

Trebuie subliniat faptul că, atît în Canada, cît și în țările Orientului Mijlociu și în mod deosebit în Arabia Saudită, sînt în curs de realizare mari capacități de producție de metanol, care în conjunctura actuală ridică problema desfacerii metanolului. Incertitudinile cu privire la extinderea utilizării metanolului au dus, în mod inerent, la prognoze diferite. Astfel, consumul mondial de metanol este apreciat, pentru anul 1990, de Banca Mondială, la 23 mil. t, iar de către compania britanică de consulting Chem System, la 28 mil. t. Din estimările Băncii Mondiale rezultă că, în 1990, din cele 23 mil. t metanol, 17 mil. t vor fi utilizate de către industria chimică, din care 32% din această cantitate de către America de Nord și 31% de către țările vest-europene.

Canada, sperînd în noi utilizări, și-a sporit recent capacitățile de producție ale metanolului cu 1,2 mil. t/an, atingînd o capacitate totală de 1,88 mil. t. Noi instalații cu o capacitate totală de producție de 1,650 mil. t/an ce, urmează a fi utilizat de asemenea drept combustibil, se prevăd a fi construite în viitorul apropiat. Necesarul intern de metanol al Canadei nu depășește 200 000 t/an, așa încît acest uriaș excedent devine disponibil pentru export.

În Europa de Vest producția de metanol este de circa 3 mil. t, din care numai 5—6% este destinată adaosului la benzină, deci utilizată drept combustibil.

Un nou consumator de metanol apare în perspectivă producția de proteine monocelulare alături de alți consumatori noi ce vor apare, prin chimizarea metanolului în măsura în care aceleași produse obținute prin procedeele convenționale în instalațiile petrochimice existente încep să devină nerentabile. O scădere a prețului țițeiului poate schimba complet această tendință, apărînd riscul unui excedent de capacitate pe plan mondial și la instalațiile de metanol. Trecerea industriei de automobile, de la benzină numai la metanol, este o operație extrem de costisitoare care nu apare deloc atractivă în conjunctura actuală de pe piața automobilelor, iar transformarea automobilelor existente în automobile care să funcționeze numai cu metanol în locul benzinei, costă, după aprecierile Băncii Mondiale, circa 1000 $ pe mașină, ceea ce de asemenea nu este convenabil. Cea mai atractivă soluție este cea a folosirii metanolului în adaos cu benzină, într-o proporție de 4—5%, care implică modificări minore parcului actual de autoturisme și care aduce o serie de avantaje, atît din punct de vedere economic, cît și din punct de vedere ecologic.
Indirect însă, prin intermediul metil-*terț*-butileterului care este un valoros antidetonant, și a cărui capacitate mondială de producție este estimată în prezent la 1,5 mil. t/an ponderea metanolului în benzină se poate practic dubla.
În concluzie, se poate afirma că în următorii 5—10 ani se vor face numeroase încercări de utilizare a metanolului în alte domenii decît cele actuale, conturarea mai precisă a consumului mondial de metanol fiind determinată de costurile acestuia, în comparație cu cele ale produselor pe care le va înlocui.

ECN 1063/82; Hydroc. Process. 11/82. M.L.

tehnico-științifice

Filtru biologic

Un filtru biologic capabil să descompună reziduurile din industria chimică care includ și unele hidrocarburi clorurate a fost pus la punct în R. F. Germania. Acesta va fi mai ieftin decît cărbunele activ și se compune dintr-un reactor de oțel umplut cu biomasă, care conține diferite microorganisme care descompun poluanții ce trec prin el. Reactorul conține un element de rotire, care menține circulația aerului. Încercările făcute cu el au demonstrat că este eficace pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat, a mercaptanilor și a hidrocarburilor clorurate.

ECN Nr. 1069, ian. 1983, p. 21

L. B.

Desulfurarea gazelor reziduale

În prezent se utilizează diferite sisteme de îndepărtare a sulfului din gazele reziduale, dar nu se recuperează sulful într-o formă reutilizabilă decît foarte rar, pentru că aceste ultime procedee sînt încă foarte costisitoare.
Bureau of Mines din S.U.A. a pus la punct un procedeu cu citrat pentru recuperarea sulfului, în care bioxidul de sulf din gazele reziduale este absorbit într-o soluție de acid citric tamponată. Soluția încărcată cu SO_2 poate apoi fi regenerată prin reacția cu hidrogen sulfurat, formînd simultan sulf elementar, care poate fi recuperat. Generarea hidrogenului sulfurat este, totuși, o treaptă costisitoare și, de aceea, Bureau of Mines a pus la punct un procedeu cu citrat modificat, prin care soluția de spălare este regenerată prin striparea ei cu abur. Produsul final, însă, nu este sulful elementar, ci un flux de gaz care conține bioxid de sulf.
Lucrările experimentale au arătat că, din punct de vedere tehnologic, procedeul este practicabil, dar evaluările economice au demonstrat că este necesar un consum mare de energie, ceea ce face să nu fie economică aplicarea decît atunci cînd există o sursă de căldură reziduală disponibilă.

Sulphur nr. 164, ian-febr. 1983, p. 45

L. B.

Un nou aparat de control portabil pentru măsurarea concentrațiilor de bioxid de carbon

Bioxidul de carbon are o varietate de utilizări, și în unele din acestea el poate fi depozitat sau acumulat în spații limitate. Bioxidul de carbon este, însă toxic și poate produce asfixierea; de aceea, el trebuie depozitat în spații bine ventilate.
Societatea Kent Industrial Measurements Ltd. din Anglia a pus la punct un aparat de control portabil capabil să măsoare concentrații de bioxid de carbon de pînă la 3%. Senzorul de CO_2 este conectat cu un cablu la corpul principal al aparatului de control și poate fi coborît în locul în care se presupune că ar exista CO_2; alternativ, el poate fi prins cu o clemă de aparat. Astfel este posibil fie să se manipuleze aparatul care poate fi alimentat cu energie de la baterii, fie să fie montat pe un perete pentru verificări, semipermanente. Aceste aparate pot fi utilizate, de exemplu, pentru verificarea concentrației de bioxid de carbon din rezervoarele de fermentare înainte de a fi curățate.

Nitrogen, nr. 142, mart.-april. 1983, p. 44.

L. B.

Computer utilizat la fabricarea hidrazinei

Hidrazina, un compus foarte toxic, are mai multe utilizări, dintre care cea mai importantă este ca propulsor pentru rachete. Ea se mai utilizează și la fabricarea produselor agrochimice și a medicamentelor. Producerea hidrazinei se face, în prezent, în una sau două trepte, prin reacția hipocloritului de sodiu cu amoniac. Hidrazina este recuperată din amestecul de reacție ca un hidrat prin distilare, hidratul fiind apoi eventual convertit în hidrazină anhidră, prin distilare extractivă cu etilenglicol. Fabricarea hidrazinei, care este un lichid

fumigen, fără culoare şi corosiv, trebuie să fie controlată cu grijă. Este necesar un echipament de oţel inoxidabil, şi pentru a preveni explozia cele mai multe instalaţii de producţie trebuie să fie izolate cu azot. Pentru transport, hidrazina trebuie să fie ambalată în tamburi de oţel inoxidabil cu atmosferă de azot. Atunci cînd hidrazina este expusă la căldură, sau dacă reacţionează cu agenţi de oxidare, există riscul de explozie. De aceea, Societatea FBC din Anglia a pus la punct un computer Microfast care controlează întregul proces de producţie, incluzînd materiile prime, reacţia, purificarea şi hidroliza. Acest computer poate dirija automat întreruperile şi pornirile şi poate furniza informaţii de conducere a procesului.

Nitrogen nr. 142, mart-april. 1983, p. 44.

L. B.

Acrilonitril

Dintre produsele cu azot, dar care nu sînt îngrăşăminte, face parte şi acrilonitrilul. În cele ce urmează vor fi trecute în revistă pe scurt procedeele de fabricare ale acrilonitrilului. Au existat mai multe procedee de fabricare, dar dintre acestea doar trei au fost mai mult utilizate pe scară industrială. Acestea au utilizat ca materii prime etilencianhidrina, acetilena şi propilena.

— Etilencianhidrina s-a obţinut prin reacţia etilenoxidului cu acidul cianhidric dizolvat în apă şi apoi s-a descompus în acrilonitril şi apă. Reacţia este accelerată dacă se utilizează un catalizator şi pentru acesta sînt preferate sărurile metalelor alcaline ale acizilor graşi.

— Reacţia dintre acetilenă şi acid cianhidric pentru a forma acrilonitril poate avea loc în faza lichidă sau în fază de vapori; în ambele cazuri se utilizează un catalizator.

— În prezent ca materie primă pentru fabricarea acrilonitrilului se utilizează propilena, care este convertită în produsul dorit prin oxidare şi amonizare sau amoxidare. Şi în acest caz este necesar un catalizator care reprezintă partea importantă a procesului. Alte caracteristici importante ale procesului sînt tipul de reactor utilizat, care poate fi cu strat fluidizat sau cu strat fix, şi sistemul de recuperare a produsului.

— În procedeul BP/Ugine, propilena, amoniacul şi aerul reacţonează pe un catalizator în mai multe reactoare cu strat fix, la temperaturi între 370 şi 480°C.

— Procedeele Montedison şi Montedison/VOP utilizează un strat de catalizator fluidizat. În reactor se alimentează 7—8% propilenă, 7,5—9% amoniac şi 82,5—86% aer. Reacţia are loc la 420—460°C, 2 kg/cm² şi un timp de contact între 2 şi 6 s. Pentru îndepărtarea căldurii de reacţie există schimbătoare de căldură în stratul fluidizat.

— În prezent, cel mai mult utilizat este procedeul Sohio, care utilizează un reactor cu strat fluidizat, în care se alimentează în cantităţi stoichiometrice oxigenul ca aer şi propilena, împreună cu un exces slab de amoniac; reacţia are loc la temperatura de 400—510°C şi la presiunea de 0,35—2,11 kg/cm². Căldura de reacţie este recuperată cu schimbătoare de căldură. Prin acest procedeu se obţine o cantitate minimă de produse secundare. Catalizatorii utilizaţi au fost pe bază de uranil antimonat şi de fosfomolibdat.

Nitrogen nr. 142, mart-april. 1983, p. 36

L. B.

Noutăţi în biotehnologie

Deşi industria de biosinteză a devenit, în ultimii ani, subramura cea mai dinamică a industriei chimice, angrenînd cele mai mari fonduri pentru cercetare şi dezvoltare, ea întîmpină, în prezent, unele dificultăţi, datorită problemelor inerente la trecerea noilor procedee pe scară industrială, în instalaţii de capacităţi mari, cu atît mai mult cu cît în această problemă nu se lucrează cu substanţe chimice, ci cu enzime sau celule vii, care implică cunoaşterea unui număr mult mai mare de parametri ce trebuie avuţi în vedere, unii dintre aceştia, de natură biologică, nefiind, încă pe deplin cunoscuţi.

În acest context, la sfîrşitul anului trecut, la Londra, a avut loc o conferinţă cu tema: „Fermentatoarele şi rolul lor în biotehnologie" la care s-au dezbătut aceste probleme.

Din discuţiile purtate, s-au desprins următoarele aspecte: În ultimii ani, s-a manifestat tot mai mult tendinţa realizării unor fermentatoare universale, în care să poată fi cultivate drojdii, bacterii, mucegaiuri, celule de plante sau animale, celule umane, modificate viral sau genetic, precum şi enzime complexe.

Ele trebuie să permită o sterilizare perfectă, un riguros control al *p*H-ului şi al temperaturii, o aerare uniformă şi un control biologic continuu în timpul procesului de fermentaţie.

Diluţiile mari, în care se produc procesele de biosinteză, implică volume uriaşe de fermentatoare, motiv pentru care fermentaţia discontinuă tinde să fie abandonată în favoarea fermentaţiei continue sau cel puţin semicontinue.

Şi aceasta cu atît mai mult cu cît în anii '60, cînd în industria chimică a apărut necesitatea realizării unor instalaţii de capacităţi mari, şi s-au găsit şi soluţii corespunzătoare (reactoare în pat fluidizat, şi sistem de transport pneumatic interfaze, evaporatoare rapide de tipul atomizoarelor sau a liofilizatoarelor, etc. care au permis realizarea de instalaţii compacte de mare productivitate).

În industria de biosinteză, majoritatea proceselor au rămas discontinue, pînă în ultimii ani, singura realizare demnă de semnalat fiind fermentatorul cu transport pneumatic, ce funcţionează sub presiune, construit de I.C.I. pentru producerea proteinelor monocelulare Pruteen. Datorită diversităţii mari de comportament al microorganismelor, pe măsură ce experienţa se acumulează, apare tot mai evidentă necesitatea proiectării de fermentatoare specifice unui proces sau unui grup de procese, la care configuraţia proiectată să satisfacă, cu costuri minime, realizarea produsului dorit, în condiţii optime.

Iată, deci, că pe măsura acumulării de experienţă în biotehnologie, ideea unor fermentatoare universale eficiente a început să fie abandonată în favoarea unor fermentatoare adaptate unui specific dat, randamentele obţinute fiind dependente şi de forma şi mărimea fermentatorului, fenomene ce determină continuarea şi extinderea cercetărilor în această direcţie, pentru fiecare proces în parte.

Pe linia industrializării unor noi procedee de biosinteză, compania I.C.I. a anunţat recent că, în acest an, va începe producţia industrială a polihidroxibutiratului, pe cale biosintetică. Polihidroxibutiratul este un produs termoplastic biodegradabil, realizat printr-o fermentaţie bacteriană. El va fi utilizat în primul rînd în chirurgie, întrucît se resoarbe lent în ţesuturi şi este bine suportat de organism. În perspectivă, el se prevede a fi utilizat sub formă de folii, ca ambalaj biodegradabil al alimentelor şi sub formă de butelii la ambalarea berei. Pentru moment, însă, o astfel de utilizare nu este posibilă, întrucît deşi are proprietăţi fizico-mecanice similare cu ale polipropilenei, pe care o poate înlocui în acest domeniu, preţul este de 2 ori mai mare.

Ca microorganisme pentru obţinerea polihidroxibutiratului se folosesc bacterii Alcaligenes Eutrophus, iar ca mediu nutritiv o gamă foarte largă de substanţe organice, printre care glucoza, oxidul de carbon şi metanolul, acesta din urmă dovedindu-se a fi cel mai convenabil. Într-o primă etapă, I.C.I. va produce numai 1000 t/an de polihidroxibutirat în instalaţia pilot construită iniţial pentru proteine monocelulare.

Pe măsura creşterii cererilor se va trece la o instalaţie nouă, de capacitate mai mare, care va permite atît obţinerea acestui polimer, la costuri mai mici, cît şi cercetarea unor noi domenii de utilizare a lui.

În Canada, la Toronto, compania Bio-hol construieşte o instalaţie pilot, în valoare de 5,5 mil. $, pentru obţinerea prin fermentaţie a alcoolului etilic din lemn, cu ajutorul microorganismului Zymomonas Mobilis.

Pe baza cercetărilor efectuate în laborator, autorii procedeului afirmă că etanolul produs prin acest procedeu, este cel mai ieftin etanol produs prin fermentaţie, pînă în prezent.

În Italia, un grup de cercetători ai companiei ENI au realizat un procedeu pentru obţinerea de mase proteice, cu ajutorul unei bacterii izolate din sol.

În Uniunea Sovietică, s-a pus la punct un procedeu original de obţinerea proteinelor monocelulare, folosind, ca sursă de carbon, gazul metan.

Acest procedeu va fi, în curînd, industrializat, pentru sporirea producției de proteine de uz furajer, pînă în anul 1985. 50 de instalații microbiologice pentru fabricarea acestor produse urmînd a fi construite sau modernizate.

În S.U.A., în industria de biosinteză, a început, din anul 1981, fabricația pe scară industrială de anticorpi monoclonali, pentru cercetări biologice și anumite diagnostice, iar în acest an se speră că va începe fabricația de produse pe baza tehnologiei genetice. Din această grupă de produse fac parte: insulina, diferite tipuri de interferoni, arome, enzime, aminoacizi, antibiotice, vitamine și hormoni, precum și anticorpi monoclonali ce pot fi folosiți în scopuri terapeutice. Conform unei prognoze recente, industrializarea tuturor acestor produse va dura între 2—6 ani. Valoarea produselor realizate prin procedee biotehnologice, la nivelul anului 1985, se apreciază că va atinge 1,12 mrd. dolari, iar, la nivelul anului 1990, 18,6 mrd. dolari, din care medicamentele de biosinteză, singure, vor reprezenta 11,7 mrd. dolari față de numai 230 mil. dolari, în anul 1985.

Conform altei prognoze, făcută tot în S.U.A., valoarea producției mondiale a industriei de biosinteză, la nivelul anului 2000, va atinge 20 mrd. dolari, din care numai insulina, împreună cu interferonul, hormonii de creștere, enzimele și vaccinurile vor depăși 1 mrd. dolari.

Realizările de pînă acum îi îndreptățesc pe specialiști să creadă că, cu toate dificultățile ce vor fi întîmpinate la trecerea pe scară industrială a tehnologiilor realizate în laborator, această prognoză nu apare exagerată.

Chem. ind., 12/1982

M.L.

• cooperare - dezvoltare

În Sri Lanka, la Trincomalee, Societatea Agrico din S.U.A. va construi un complex de îngrășăminte, care va produce 400 000 t/an DAP și 200 000 t/an superfosfat triplu. Va fi utilizată roca fosfatică indigenă de la minele Eppawala care conține 34—37% P_2O_5. Produsele obținute vor fi utilizate, în special, pentru export.

ECN nr. 1069, febr. 1983, p. 22

L. B.

Societatea Davy Mc. Kee va construi în Indiana o istalație pentru producerea etanolului anhidru, în valoare de 186 mil. dolari. Instalația este prevăzută să intre în funcțiune în anul 1984 și va produce 239 mil.l alcool etilic de calitate combustibil denaturat, utilizînd ca materie primă cerealele. Ca produse secundare se obțin 186 000 t/an granule uscate de la distilare, care sînt utilizate ca un supliment de proteine la nutrețuri, și 145 000 t bioxid de carbon gazos.

ECN nr. 1069, febr. 1983, p. 22

L. B.

În S.U.A., la Rock Spring, Wyoming, se va construi o instalație pentru fabricarea fosfatului de amoniu, care va intra în funcțiune în anul 1985. Instalația va produce 750 000 t/an îngrășăminte fosfatice care includ MAP, DAP și cantități mici de îngrășăminte NP 16—20—0. De asemenea, se va mai construi o instalație pentru producerea acidului sulfuric prin dublu contact, cu o capacitate de 300 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 123, ian-febr. 1983, p. 14

L. B.

Societatea Tokuyama Soda din Japonia a semnat o convenție cu LCP Chemicals and Plastics din New Jersey, S.U.A., pentru furnizarea tehnologiei sale de producere a clorometanilor. Tehnologia se bazează pe clorurarea în fază lichidă a clorurii de metil derivată din metanol. Acest produs are avantajele de a realiza o economie de energie și de a fi foarte eficient.

ECN nr. 1065, ian. 1983, p. 21

L. B.

O nouă instalație de sorbitol a Societății Roquette Corporation va intra în funcțiune în S.U.A., la Gurnee, Illinois. Aceasta va fi una dintre cele mai mari instalații de sorbitol din S.U.A., va avea o capacitate de 30 000 t/an și va necesita cheltuieli de investiții de aproximativ 20 mil dolari.

ECN nr. 1065, ian. 1983, p. 21

L. B.

La Tokuyama City, societatea Tokuyama Soda va construi o instalație de fabricare a siliciului policristalin după o tehnologie obținută de la Societatea General Electric Co. Instalația va avea o capacitate de cîteva sute de tone pe an și va intra în funcțiune în anul 1984.

ECN nr. 1064, ian. 1983, p. 24

L. B.

Societatea Kemanord din Suedia prevede o creștere a capacității de producere a cloratului de sodiu în Suedia și Canada. În prezent, Societatea are o capacitate de 90 000 t/an la cele trei fabrici ale sale (două în Suedia și una în Canada). În viitor se va construi o nouă instalație, cu o capacitate de 20 000 t/an, la Trollhättan, în Suedia, și se va dubla capacitatea instalației de la Magog—Canada de la 32 000 la 65 000 t/an. Cloratul de sodiu este utilizat ca materie primă pentru obținerea bioxidului de clor, ca agent de albire, a cărui cerere pe piață a crescut mult în ultimul timp.

ECN nr. 1064, ian. 1983, p. 24

L. B.

Noua societate Audax Chemicals and Metals Ltd. va construi un complex chimic în Qucensland—Australia. În prima fază, complexul va fabrica 75 000—150 000 t/an P_2O_5 — acid fosforic pentru consum local și pentru export și 150 000—300 000 t/an sodă caustică pentru industria de alumină locală. Instalația de acid fosforic va utiliza o tehnologie din Israel, care se bazează pe atacul rocii fosfatice cu acid clorhidric, pentru a produce un acid de calitate superioară.

Fertilizer International nr. 165, mart. 1983, p. 14

L. B.

În Norvegia, la Slagen, se construiește o instalație de recuperare a sulfului de la rafinării. Instalația va avea o capacitate de 8 000 t/an, va utiliza procedeul Claus modificat al societății Impianti Gaz Internationali și va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an.

Sulphur nr. 164, ian-febr. 1983, p. p. 16

L. B.

Societatea ICI va construi o nouă instalație de acid fluorhidric, în valoare de 20 mil lire, la Runcorn, Cheshire. Instalația va intra în funcțiune în anul 1985 și atunci capacitatea totală de fabricare a acidului fluorhidric a societății ICI va fi de 50 000 t/an. Acidul fluorhidric va fi utilizat pentru fabricarea hidrocarburilor fluorurate Arcton, care se utilizează ca agenți de răcire, pentru solvenți, pentru propulsori pe bază de aerosoli și ca intermediari la fabricarea anesteziculului Fluothane, a agenților de stingere a focului și a rășinilor PTFE-Fluon.

ECN nr. 1070, febr. 1983, p. 22

L. B.

Societatea National Chemical Products din Republica Sud-Africană va construi o nouă instalație pentru producerea anhidridei ftalice, la Germiston, cu o capacitate de 15 000 t/an. Proiectul noii instalații include o serie de îmbunătățiri, dintre care cea mai importantă este recuperarea acidului fumaric (care se utilizează la fabricarea rășinilor și în industria alimentară) din gazele reziduale de anhidridă ftalică, care altfel erau arse într-o instalație de combustie catalitică. O altă îmbunătățire o reprezintă utilizarea unui procedeu cu consum scăzut de energie, pus la punct recent, economisindu-se energia electrică necesară pentru comprimarea aerului. Naftalina va fi oxidată cu aer atmosferic într-un reactor tubular cu strat fix.

ENC nr. 1070, febr. 1983, p. 22

L. B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Sorpţia hidrogenului pe catalizatori dispersaţi de paladiu. Pe pulberea dispersată de paladiu se pot distinge în total şase maxime de ionizare a hidrogenului, prin metoda potenţiometrică, în electrolit de acid sulfuric. Această structură fină a dispărut treptat prin îmbătrînire, tratament termic, aliere cu cupru sau otrăvire cu Hg şi nu puteau fi observate numai cele 2—3 maxime de ionizare a hidrogenului, cele mai caracteristice. În funcţie de modul de preparare, sub 150 mV se pot distinge doi sau trei hidrogeni cu energii de legătură diferite. Conform interpretărilor celor mai probabile, una din acestea (cea mai mare) poate fi atribuită tranziţiei de faze $\alpha - \beta$, în timp ce celelalte două maxime corespund hidrogenului absorbit slab legat şi probabil, adsorbţiei electrolitului.

MALLÁT, T. şi PETRÓ, J., Acta Chim. Hung., **112**, nr. 1, ian. 1983, p. 173—181.

A. W.

Studiul roentgenografic al grupelor moleculare care se formează în procesul de polimerizare a fosforului. S-au efectuat cercetări în vederea elucidării mecanismului procesului de polimerizare a fosforului alb în fosfor roşu. Pe baza analizei curbelor de repartiţie radială a densităţii atomice, s-a stabilit existenţa unor forme de fosfor cu un grad scăzut de asociere moleculară, care se formează în primele etape ale procesului de polimerizare. Trecerea fosforului alb în fosfor roşu se datoreşte dezvoltării în continuare a polimerizării şi se caracterizează prin apariţia unor legături multiple fosfor-fosfor, avînd o distanţă interatomică de (1,8±0,05)Å. Aceste legături, precum şi formele inferioare de polimerizare, joacă rolul de centri activi în procesul de apariţie a fosforului roşu.

MAKARENKO, V. V., TALANOV, N. D., ASTOHOVA, G. V. şi SOJLAKOV, A. I., Izv. Akcad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 4, apr. 1983, p. 601—605.

G.G.

Modelul matematic al oxidării oscilatorii a hidrogenului pe nichel. S-au studiat stările de oscilaţie în procesul de oxidare a H_2 pe nichel prin măsurători ale diferenţei potenţialului de contact (CPD). Oscilaţiile au fost detectate în domeniul de temperaturi 433—673 K şi viteze ale gazului de 0,006—2,5 m/s. La viteze ale gazului de peste 0,1 m/s oscilaţiile de temperatură a catalizatorului şi de compoziţie a gazului au dispărut, în timp ce oscilaţiile de CPD au rămas, scoţînd în evidenţă cauzele chimice ale oscilaţiilor. Se propune un model matematic bazat pe ipoteza oxidării şi reducerii simultane a suprafeţei. Modelul prevede stări de oscilaţie şi prevederile lui concordă semicantitativ cu datele experimentale.

KURTANJEK, Ž., Croat. Chem. Acta, **56**, nr. 1, 15 apr. 1983, p. 17—27

A. W

Adsorbţia amestecurilor de alcani-alchene pe zeoliţi X şi Y, în fază lichidă. 3. Căldurile de imersiune ale *n*-alcanilor şi 1-alchenelor pe zeoliţi NaX şi NaY. O caracterizare termodinamică completă a unui sistem zeolitic de sorbat este posibilă atunci cînd se apelează la date calorimetrice. În articol se descrie determinarea calorimetrică a căldurilor de imersiune a unor *n*-alcani omologi şi 1-alchene omologe pe adsorbenţi zeolitici. Căldurile de imersiune sau de udare a unor *n*-alcani şi 1-alchene pe NaX 1,35, NaBa 61,5 Y şi NaY 2,6 au fost determinate la 30°C, într-un calorimetru de tip LKB 2107, care lucrează cvasiizoterm. Determinarea încărcării la saturare a fost făcută cu picnometru. S-au folosit *n*-alcani şi 1-alchene cu C_5 pînă la C_{18}. Se discută relaţia dintre procesele de imersiune şi de adsorbţie şi relaţia dintre factorul de separare şi căldurile de imersiune. Se propune întroducerea unui parametru de corelare în termenul entropic.

MESSOW, U., LANGE, W., HERDEN, H., EINICKE, W.-D., QUITZSCH K. şi SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), **34**, nr. 3, mart. 1983, p 144—147.

E. B.

Echilibrul de formare a aminocomplecşilor de argint. Echilibrul de formare a aminocomplecşilor de argint a fost studiat prin utilizarea unei metode potenţiometrice în intervalul de temperatură 333—453 K. Pe baza măsurătorilor fem într-o celulă de cencentraţie formată din $Ag / AgNO_3$, $NH_4NO_3(2M) // AgNO_3, NH_3, NH_4NO_3(2M) / Ag$ s-au determinat concentraţiile la echilibru ale ionilor Ag^+ necomplexaţi într-un sistem $Ag\text{-}NH_3\text{-}H_2O$. S-a folosit metoda Leden de calcul stabilindu-se astfel numărul mediu de liganţi ($\bar{N}$) pe atom de argint legat în aminocomplecşi şi concentraţia la echilibru a amoniacului liber. Din valorile astfel obţinute s-au determinat constantele de stabilitate ale aminocomplecşilor argintului. Se dau ecuaţiile care descriu influenţa temperaturii asupra constantelor de stabilitate.

KOLODZIEJ, B., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 383—387.

T.S.

Bazicitatea şi structura unor fosforamide alifatice. S-a determinat bazicitatea Brönsted — ca potenţiale de semineutralizare — prin titrare potenţiometrică la 25°C, în nitrometan sau amestec sulfolan/benzen 98/2, pentru 19 fosforamide alifatice OPXYZ, în care X, Y şi Z sînt Me, OEt, NMe_2, NEt_2, NHEt, $N(CH_2)_n$ ($n = 3$ sau 4); sau X Y = $-NMe-(CH_2)_2-NMe-$. Acestea sînt baze slabe, cele mai multe prezentînd fenomenul homoconjugării hidrogenului. Cele care conţin substituenţi Me sau $N(CH_3)_2$ se descompun în mediu acid, fenomen confirmat prin titrarea inversă şi măsurarea lui E = f(timp) la punctul de echivalenţă. Prin compararea rezultatelor în cei doi solvenţi se analizează efectul naturii substituenţilor X ,Y şi Z asupra potenţialelor de semineutralizare şi instabilităţii în mediu acid.

BOLLINGER, J-C., FAURE, R. şi YVERNAUT, T., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 328—333.

T. S.

Influenţa tăriei ionice asupra adsorbţiei ionilor tiocianat pe mercur. S-a studiat adsorbţia ionilor tiocianat pe mercur, la 298 K, din soluţii apoase de două tării ionice diferite, constante şi anume: xM KSCN — $(0{,}5-x)$M KF şi xM KSCN — $(1{,}0-x)$M KF. Suprafaţa în exces datorată ionilor tiocianat a fost determinată folosind analiza Huwitz—Parsons şi metoda presiunii de suprafaţă. Cantitatea de ionitiocianat adsorbiţi specifică unei densităţi de sarcină de electrod şi unei concentraţii de tiocianat date depinde de tăria ionică. Pentru cele două tării ionice, procesul de adsorţie poate fi descris de o izotermă convergentă spre densitatea de sarcină a electrodului. Se indică parametrii izotermelor şi se discută proprietăţile stratului interior pe baza curbelor Christie corespunzătoare.

AVACA, L. A., GONZALEZ, E. R. şi FILHO, R. C. R., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 388—394.

T. S.

Tranziţii de fază şi reacţii în stare solidă în sistemul $Na_2SO_4-K_2SO_4$. Studiul sistemului $Na_2SO_4-K_2SO_4$, pe întreg domeniul de compoziţii relevă efecte interesante privind entalpia, temperatura şi cinetica tranziţiei de fază. Rezultatele obţinute pe baza determinărilor de analiză termică, DSC, spectroscopie în IR şi difractometrie de raze X pun în evidenţă formarea prin reacţii în stare solidă a compuşilor $KNaSO_4$ şi $K_3Na(SO_4)_2$. Datele cinetice au fost interpretate după un model care presupune o mobilitate mare a speciilor Na^+ şi K^+. Măsurătorile de conductibilitate electrică a compuşilor $KNaSO_4$ şi $K_3Na(SO_4)_2$ în stare pură şi dopaţi cu Gd^{3+} şi Cd^{2+} au indicat valori mari ale conductivităţii ionice la temperaturi înalte. Valorile mari de conductivitate, atribuite ionului Na^+, se apropie de cele ale conductorilor superionici sau celor de tip ion-rapid.

KUMARI, M. S. şi SECCO, E. A., Can. J. Chem., **61**, nr. 3, mart. 1983, p. 594—598, şi 599—601.

T. S.

Capacitatea calorică a activării şi efecte izotopice de solvent în solvoliza acetatului de 1-clor-

etil. S-a studiat cinetica hidrolizei acetatului de 1-cloretil în două soluţii MeCN—H_2O (x_a = 0,890 şi 0,805) şi o soluţie MeCN—D_2O (x_a = 0,890). S-a constatat că raportul $k(H_2O)/k(D_2O)$ scade de la 1,34 la 1,27 cînd temperatura creşte de la 275,6 la 305,6 K. Capacitatea calorică a activării, C_p^*, pare să fie numai cu puţin mai mică în soluţia MeCN—D_2O decît în soluţie MeCN—H_2O şi nu diferă semnificativ de valoarea constatată la hidroliza altor esteri în soluţii corespunzătoare MeCN—H_2O. Rezultatele experimentale indică faptul că hidroliza are loc printr-o deplasare a clorului după un mecanism de tip S_N^*1.

EURANTO, E. K. şi KANERVA, L. T., Finn. Chem. Lett., nr. 1—2, 1983, p. 4—7.

T. S.

Efectul inhibitor al ionilor de hidroxid asupra degradării compuşilor β-dicarbonilici produşi prin deschiderea ciclului cromonelor în mediu alcalin. Articolul redă un studiu cinetic al degradării β-dicarbonil-fenolaţilor (1) şi enolaţilor (2) produşi prin reacţia de scindare a ciclului la cromone, flavone, izoflavone şi 2-hidroxicromanonele corespunzătoare. S-a constatat că ionii de hidroxid inhibă scindarea acestor compuşi, efect care era necunoscut în domeniul cromonoizilor şi al compuşilor β-dicarbonilici. Efectul inhibitor poate fi exprimat matematic prin ecuaţia: $k = (kd_1K^* + kd_2[OH^-]^2)K^* + [OH^-])$. Au fost determinate constantele de viteză (kd_2 şi kd_1). constanta de echilibru (K^*), cît şi energia şi entropia de activare a reacţiei de degradare. Pe baza modificării energiei şi entropiei de activare, s-a constatat că hidratarea fenolaţilor (1) şi enolaţilor (2) joacă un rol foarte important la degradare.

ZSUGA, M., SZABÓ, V. şi KÓRÓDI, F., Acta Chim. Hung., **112**, nr. 1, ian. 1983, p. 111—119.

A. W.

Despre cinetica cristalizării grăsimilor. Procesul de cristalizare a grăsimilor decurge în mod similar agregării şi floculării coloizilor. Ecuaţii cinetice deduse anterior empiric din date experimentale privind agregarea şi flocularea sînt utilizate pentru serii de măsurători asupra cristalizării grăsimilor şi asupra separării emulsiilor. Datele sînt aduse în formă linearizată. Constantele de viteză deduse de aici sînt prezentate ca funcţii ale concentraţiei de echilibru a grăsimii solide. Drept exemple se dau uleiul de palmier şi de soia. În cadrul unor comparaţii făcute cu alte procese, se fac referiţe la separarea emulsiilor şi la cristalizarea polimerilor.

BERG, T. G. O. şi BRIMBERG, U. I., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 4, apr. 1983, p. 142—149.

A. W.

Cinetica fenomenologică a proceselor fotoelectrochimice pe electrozi de oxid de fier. Se prezintă rezultatele unor măsurători fotoelectrochimice utilizînd electrozi de oxid de fier semiconductor. S-a determinat fotocurentul ca o funcţie a potenţialului de electrod, a conţinutului soluţiei şi a intensităţii iluminării. Dependenţa fotocurentului de concentraţia agentului reductor a fost descrisă în lumina unui model de cinetică de competiţie. A fost propus un mecanism simplu: purtătorii de sarcini minoritari fotogeneraţi ajungînd la suprafaţă sînt fie injectaţi în soluţie, fie se recombină. Fluxul de purtători de sarcini minoritari, adică fluxul de găuri, poate fi determinat ca un parametru al ecuaţiei cinetice. S-a găsit o dovadă indirectă a faptului că fluxul de găuri determinat experimental ca o funcţie a intensităţii luminoase şi a potenţialului de electrod nu poate fi descris cu ajutorul teoriei lui Gärtner de epuizare a stratului.

PAJKOSSY, T., Acta Chim. Hung., **112**, nr. 2, febr. 1983, p. 191—204.

A. W.

Cinetica şi termodinamica procesului de formare a NO prin arderea combustibililor. S-a stabilit că variaţia concentraţiei oxidului de azot în procesul de ardere a combustibililor este influenţată nu numai de reacţia de formare a NO, ci şi de reacţia de reducere a acestuia. Analizînd cinetica reacţiei de generare a NO, trebuie obligatoriu să fie luată în consideraţie şi creşterea concentraţiei oxigenului atomic şi a hidrogenului atomic din zona de ardere. Au fost deduse expresiile matematice care descriu procesul de formare a NO în întreaga lui complexitate. Datele teoretice au fost confirmate prin cele practice.

BAHIREV, V. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavad., Him i. him. Tehnol., **26**, nr. 3, mart. 1983, p. 307—311.

G.G.

Cinetica şi mecanismul adiţiei monoclorurii de iod la alchene în acid acetic. Articolul descrie mecanismul şi cinetica adiţiei monoclorurii de iod la unele alchene în solventul acid acetic, monoclorura de iod fiind folosit ca reactiv pentru estimarea nesaturării. El este primul studiu sistematic cu privire la adiţia ICI la compuşi alilici şi vinilici, în acid acetic anhidru. Cercetările au fost efectuate la 20, 30, 40 şi 50°C. Reacţia ascultă unei cinetici de ordinul trei, de ordinul doi în raport cu ICI şi de ordinul unu în substrat. Stoichiometria reacţiei este 1:1. Cinetica şi parametrii termodinamici arată un mecanism care include formarea unei interacţiuni dipol-dipol ca un intermediar de ion de iodoniu în punte.

AMIRTHATA, N., VISWANATHAN, S. şi GANESAN, R., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 1, ian. 1983, p. 314—317.

E. B.

CATALIZĂ

Catalizatori de postcombustie rezistenţi la plumb. Poluarea atmosferică produsă de CO, hidrocarburi nearse şi oxizi de azot (NOx) din gazele de eşapament este destul de gravă şi din această cauză se încearcă o limitare prin ameliorarea concepţiei şi reglajului motoarelor şi folosirea epuratorilor catalitici. Principala problemă a acestora este pierderea rapidă a eficacităţii în cazul în care combustibilii folosiţi conţin aditivi antidetonanţi pe bază de plumb. În lucrare se examinează cauzele şi mecanismul acestei dezactivări. Prin opimizarea formulei catalizatorilor la nivelul fazei active şi a suportului poros şi prin operarea la temperaturi ridicate, cînd se formează un strat monoatomic de plumb pe cristalitele de platină, insuficient pentru a se produce inhibarea acţiunii catalitice, se obţin rezultate promiţătoare. Concentraţia celor trei poluanţi în gazele de eşapament se încadrează în limitele admise.

PRIGENT, M., Riv. dei Comb., **36**, nr. 11—12, noiem. dec. 1982, p. 381—388.

T. S.

Producerea de catalizatori impregnaţi ca sarcină de inginerie chimică. Catalizatorii impregnaţi sînt formaţi dintr-un suport poros de catalizator, preparat în prealabil, în a cărui pori se găseşte componenta activă fin repartizată. În unele cazuri, componenta activă este repartizată în formă dispersată molecular. De regulă, însă, substanţa activă se găseşte sub formă de cristalite cu diametre de 2 pînă la 200 mm. În articol se descrie obţinerea în industrie a catalizatorilor impregnaţi, discutîndu-se cele trei etape de fabricare: impregnarea suportului de catalizator, uscarea şi activarea (calcinare, reducere). Spre deosebire de primele două etape de fabricare a catalizatorului impregnat, anume impregnarea şi uscarea, pentru cea de-a treia etapă, activarea, nu se pot face prevederi precise, deoarece la catalizatori este vorbă de sisteme metastabile termodinamic. Prin măsurători de inginerie chimică se poate influenţa într-adevăr morfologia unui catalizator impregnat în sensul dorit, iar influenţarea proprietăţilor funcţionale ale catalizatorului (activitatea, selectivitatea) poate fi evaluată pe baza teoriei, dar ea rezultă în mod cantitativ numai din măsurători de cinetică de reacţie.

KOTTER, M., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 3, mart. 1983, p. 179—185.

E. B.

Distrugerea fizico-chimică a catalizatorilor de vanadiu pentru oxidarea SO_2 în decursul exploatării industriale. Se prezintă cauzele şi urmările procesului de distrugere fizico-chimică a catalizatorilor de vanadiu pentru oxidarea SO_2 în aparatele de contact din producţia acidului sulfuric. Din analiza rezultatelor experimentale privind deteriorarea catalizatorilor pe etajele aparatelor de contact, a rezultat că distrugerea cea mai rapidă are loc pe primul strat de catalizator. S-a stabilit că atît supraîncărcarea cu catalizator a aparatelor de contact, cît şi supradimensionarea acestora, nu duc la îmbunătăţirea stabilităţii regimului de exploatare.

LASIEWICZ, K., Chemik (R.P.P.), **36**, nr. 2, febr. 1983, p. 42—45.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Probleme analitice la studiul conversiei acizilor nesaturaţi. 2. Determinarea izomerilor de poziţie, a legăturilor nesaturate conjugate şi a compoziţiei acizilor graşi. Articolul discută metodele pentru determinarea poziţiei legăturilor nesaturate într-o catenă de acid, a sumei legăturilor nesaturate conjugate şi a compoziţiei acizilor graşi. Poziţia legăturilor nesaturate în acizi de uleiuri modificate poate fi stabilită cel mai rapid prin metoda derivaţilor de pirolidină şi prin determinări cu ajutorul metodei de cromatografie gaz-lichid + spectroscopie de masă. Conţinutul de legături conjugate a fost determinat prin metoda standardizată a spectrometriei în UV, iar compoziţia acizilor graşi, prin cromatografie de gaze.

SZCZEPANSKA, H. şi CHMIELARZ, B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 4, apr. 1983, p. 150—157.

A. W.

Determinarea cromului din apele naturale. Detectarea şi determinarea cromului din apele naturale prezintă un interes considerabil datorită toxicităţii compuşilor acestuia în starea de oxidare VI, asupra ţesuturilor umane. Sursele de contaminare cu crom a apelor naturale sînt cromaţii din băile electrochimice industriale, apele reziduale din industria lacurilor şi vopselelor etc. Pentru estimarea concentraţiei acestuia la nivel de p.p.m. se utilizează analiza spectrofotometrică, spectrometria de absorbţie atomică, activarea cu neutron şi luminescenţa. Toate aceste metode, exceptînd luminescenţa, necesită o preconcentrare pentru îmbunătăţirea sensibilităţii, neajunsul principal fiind produs însă de interferenţa cu alţi compuşi metalici. Metoda de determinare cu neutroni, care implică iradierea în reactor nuclear, este laborioasă şi costisitoare. Recomandabilă pentru determinări directe este chemoluminescenţa.

RAO, V. M. şi SASTRI, M. N., J. Sci. Ind. Res., **41**, nr. 10, oct. 1982, p. 607—615.

T. S.

Analiza cantitativă de CO_2 şi CO prin fotometrie în infraroşu nedispersivă. Deşi analiza cantitativă a oxizilor de carbon poate fi efectuată cu ajutorul diferitelor metode, în anumite condiţii ea mai prezintă greutăţi. În articol se descrie o metodă bazată pe principiul fotometriei în infraroşu nedispersive. Acest principiu de măsurare, aplicat, de exemplu, la aparate de analiză de gaze de tip „Infralyt" (VEB Junkalor Dessau, R.D.G.), permite indicarea continuă şi selectivă a concentraţiei de CO_2—(CO), care nu este influenţată de hidrocarburi inferioare, inclusiv benzen. Metoda permite o reproductibilitate de ± 2 pînă la 2,5% şi poate fi aplicată şi la cantităţi mici de gaze (pînă la 10 μl CO_2, respectiv CO). Aplicarea metodei prezintă, însă, unele probleme a căror soluţionare este discutată în articol.

GRÜNERT, W., KOPINKE, F.-D. şi FELDHAUS, R., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 3, mart. 1983, p. 147—149.

E. B.

Determinarea urmelor de Hg în aer cu ajutorul unui arc electric stabilizat. Determinarea urmelor de mercur prin spectroscopie atomică de absorbţie, în combinaţie cu tehnicile de îmbogăţire, a atins un stadiu înaintat. În articol se discută capacitatea spectroscopiei atomice de emisie la folosirea diferitelor surse moderne de excitare. Drept sursă de excitare a folosit un arc electric stabilizat. Pentru măsurarea intensităţii a folosit un fotomultiplicator M 10 FQS 29, iar semnalele obţinute au fost înregistrate cu un înregistrator cu compensaţie G 1 B 1. Proba este omogenizată cu ajutorul unei reacţii chimice. Vaporii de Hg sînt introduşi direct în plasmă. Devierea standard maximă este de 5%, la concentraţii de 0,05—0,5 ng Hg/m^3. Limita absolută de detectare este circa 1 ng Hg.

DOERFFEL, K., DOST, J., WALTHER, J.-M., NEUKRANZ, V. şi RUDOLPH, D., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 3, mart. 1983, p 150.

E.B.

Determinarea argintului prin metode bazată pe extracţie şi potenţiometrie şi extracţie spectrometrie. S-a pus la punct o metodă de extracţie a micro- şi macrocantităţilor de argint din soluţii azotice cu ajutorul dipirazolonilheptanului în cloroform. Argintul trece practic total în faza organică; nu trec în fază organică ionii de Zn, Cd, Co(II), Ni, Pb(II), Fe(III), Cu(II). În continuare, Ag se determină fie potenţiometric, prin titrare cu o soluţie 0,01 M de KI, fie spectrometric. Metodele au fost verificate pe soluţii şi aliaje de argint.

DEGTEV, M. I., HORKOVA, M. A. şi MAHNEV, I. A., Zav. Lab., **49**, nr. 3, mart. 1983, p. 10—12.

G.G.

Metodă rapidă de pregătire a soluţiilor industriale în vederea determinării germaniului (IV). În procesul de fabricaţie a aparatelor electronice, în urma tratării monocristalelor de germaniu cu apă oxigenată, rezultă soluţii care conţin 0,3—30 g/l Ge şi 0,1—10% H_2O_2. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică pentru dozarea germaniului din aceste soluţii, care se bazează pe reacţia dintre H_2O_2 şi KI în mediu slab acid, cu punerea în libertate a iodului. Iodul eliberat este trecut în iodură prin tratare cu metabisulfit de potasiu. În soluţiile astfel tratate, produsele de reacţie existente nu influenţează în mod negativ determinarea volumetrică a germaniului cu pirocatechina. Faţă de vechile metode uzuale, durata de pregătire a soluţiilor pentru determinarea Ge(IV) se scurtează de 30 ori.

TOMAŞIK, V. N. şi TOMAŞIK, Z. F., Zav. Lab., **49**, nr. 3, mart. 1983, p. 18—19.

G.G.

Termogravimetria pentru cercetarea răşinilor epoxidice. Pe bază de exemple din practică sînt arătate posibilităţile de aplicare a termogravimetriei ca procedeu analitic pentru controlul substanţelor de îmbrăcare în interior a cisternelor care conţin drept liant răşini epoxidice şi care devin conductibile printr-un adaos de grafit. În prima parte a lucrării este prezentat controlul recepţiei unor produse neprelucrate, inclusiv al răşinilor epoxidice. Se cercetează în ce măsură, pe lîngă analiza în trepte, determinarea mărimilor cineticii de reacţie este necesară pentru identificarea răşinii în amestecurile peliculare. În partea a doua sînt prezentate cercetările care fac posibilă identificarea unor dozări eronate de răşină/agent de întărire în pelicule deja întărite, chiar după o umflare de mai mulţi ani într-un mediu de depozitare. Metoda a fost verificată pe acoperiri formate din amestecuri modelare, înainte şi după umflare în apă, benzină super — cu şi fără adaos de metanol — şi toluen.

MIELKE, W. şi SICKFELD, J., Farbe Lack., **89**, nr. 4, apr. 1983, p. 247—252.

E. B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Formarea ionilor de uraniu şi neodim în surse de ionizare termică. Cunoaşterea precisă a compoziţiei izotopice a elementelor este necesară în geologie,

cosmocronologie, mineralogie, biochimie, hidrologie şi tehnologie nucleară. În mai multe studii s-a arătat că efectul compoziţiei chimice asupra formării diferitelor tipuri de ioni cu surse de ionizare termică poate induce erori sistematice în măsurarea raporturilor izotopice. Scopul lucrării este de a verifica, utilizînd altă aparatură, rezultatele obţinute anterior pentru urnaniu şi de a extinde cercetările la izotopii neodimului. S-a constatat că formarea ionilor de uraniu şi de oxid creşte cu temperatura de ionizare. Probele de neodim atît ca azotat, cît şi ca clorură se comportă asemănător în cazul formării ionilor metalici de neodim. La formarea ionilor de oxid se observă că probele de azotat de neodim prezintă o descreştere cu creşterea temperaturii. O explicaţie posibilă pentru acest fenomen ar putea fi reacţia chimică între probă şi filamentul sursei de ionizare.

HEINONEN, O. J. şi SALONEN, P., Finn. Chem. Lett., nr. 1—2, 1983, p. 20—22.

T. S.

Reacţiile grafitului cu $AlCl_3$. În decursul ultimilor ani se fac cercetări intense pe plan mondial în vederea obţinerii unei serii de compuşi stratificaţi ai grafitului, care, împreună cu compuşi de tipul SbF_5, AsF_5 ş.a., dau naştere la materiale care prezintă o conductibilitate electrică de tip „suprametalic". Autorii au sintetizaţi pentru prima dată compuşi ai grafitului stratificat cu $AlCl_3$. Sinteza s-a realizat în fiole din sticlă specială sudate, la temperaturi de 473—553 K, timp de 2—24 ore, în atmosferă de azot. Au fost obţinute o serie de compuşi ai grafitului stratificat, în reţeaua cristalină a căruia s-au introdus moleculele de $AlCl_3$. Pe baza valorilor constantei Hall s-a putut calcula formula compuşilor de gradul I: $C_{27}{}^{+}AlCl_4^{-} \cdot 2\ AlCl_3$.

SEMENENKO, K. N., MUHANOV, V. A. şi AVDEEV, V. V., Izv. Akcad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 19, nr. 4, apr. 1983, p. 609—614.

G.G.

Cercetarea sistemului $Fe—TiO_2$. Numeroase procese tehnologice legate de valorificarea concentratelor de fier—titan se bazează pe reacţiile ce au loc în sistemul $Fe—TiO_2$. Cercetarea sistemului arătat a pus în evidenţă formarea la 1500—1530 °C a unui eutectic $Fe + 5\ TiO_2$, care prin răcire rapidă cristalizează sub formă de anosovit, cu formula $FeTi_5O_{10}$ ($FeO \times 2\,TiO_2 \times Ti_3O_5$). Prin răcire lentă, anosovitul se descompune şi se reface eutecticul $Fe + 5TiO_2$. Dititanatul de fier, $FeTi_2O_5$ ($FeO—2\ TiO_2$), se formează numai în sistemul $FeO—TiO_2$ (brookit) şi nu se formează în sistemul $Fe—TiO_2$ (rutil).

VASIUTINSKI, N. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 19, nr. 3, mart. 1983, p. 411—415.

G.G.

Structura unor carbonaţi de plumb. Studii anterioare au dovedit eficacitatea oxizilor metalelor grele în înlăturarea concentraţiilor scăzute de $^{14}CO_2$ format în apa grea din reactoarele nucleare. Informaţiile asupra structurii carbonaţilor formaţi sînt însă incomplete sau contradictorii. Autorii prezintă date de structură pentru patru carbonaţi de plumb, şi anume hidroceruzita, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, plumbonacrita, $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$, şi aducţii $MOH \times 2\ PbCO_3$ (M = Na, K), bazate pe determinări de spectroscopie IR şi Raman şi difracţie de raze X. Cei patru compuşi au fost identificaţi şi caracterizaţi din punctul de vedere al structurii cristaline prin difractometrie. Spectrele IR şi Raman au fost comparate cu cele ale ceruzitei şi se discută atribuirea caracteristicilor spectrale. Spectrele de vibraţie ale celor doi aducţi indică izostructuralitatea lor. Din spectrele hidroceruzitei şi plumbonacritei reiese că Pb este prezent în aceste solide sub forma unor unităţi polimerizate legate prin punţi de oxigen.

BROOKER, M. H., Can. J. Chem., 61, nr. 3, mart. 1983, p. 494—502.

T. S.

Precipitarea şi caracterizarea fosfaţilor de stronţiu. S-a studiat precipitarea spontană a fosfaţilor de stronţiu într-un domeniu larg al concentraţiei soluţiilor de clorură de stronţiu ($2 \cdot 10^{-4}—8 \cdot 10^{-1}$ mol.dm^{-3}) şi de fosfat de sodiu ($4 \cdot 10^{-4}—3 \cdot 10^{1}$ mol.dm^{-3}). În toate sistemele, pH-ul iniţial era de 7,4, iar concentraţia clorurii de sodiu de 0,15 mol.dm^{-3}. Precipitatele maturizare timp de o zi şi 30 zile la 298 K şi 310 K au fost caracterizate prin microscopie optică şi difracţie a razelor X pe pulberi. Au fost identificate fazele solide $SrHPO_2$ (modificaţiile α şi β), $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, $H_3Sr_6(PO_4)_5 \cdot 2\ H_2O$ şi $Na[Sr(H_2O)]_9\ PO_4$. Conform graniţei de precipitare după 30 zile (condiţii de echilibru), produsul de solubilitate al $Na[Sr(H_2O)_9]PO_4$ a dat următoarea valoare: $\log([Na^+][Sr^{2+}][PO_4^{3-}]) = -9,89 + 0,11$ (la I = 0,25 mol,dm^{-3}, 298 K).

PAVKOVIČ, N., KOJIĆ-PRODIĆ, B., MARKOVIĆ, M. şi PLAVŠIĆ, D., Croat. Chem. Acta, 56, nr. 1, 15 apr. 1983 p. 7—15.

A. W.

Proprietăţile şi descompunerea termică a carboxilaţilor de argint. Carboxilaţii de argint, cu formula generală $C_n\ H_{2n-1}\ O_2\ Ag$, cu $n \geqslant 2—22$, se utilizează în procesul de „fotografiere uscată", drept sursă de argint în timpul developării termice. Stabilitatea termică a carboxilaţilor de argint, cu formula generală de mai sus, creşte proporţional cu creşterea valorii lui n. Carboxilaţii superiori, prin încălzire, trec printr-o serie de forme mezomorfe şi se descompun cu formare de Ag metalic, CO_2 şi forme condensate ale radicalului hidrocarbonic corespunzător. Viteza de descompunere a carboxilaţilor de argint poate fi mărită prin adăugarea unor substanţe donoare şi acceptoare de electroni şi prin iradiere cu raze ultraviolete.

ANDREEV, V. M., BURLEVA, L. P., BOLDIREV, V. V. şi MIHAILOV, I. I., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 4, mart. 1983, p.58—63.

G.G.

Aducţii monohalogenobenzoaţilor de Cu(II) cu dimetilsulfoxid. Lucrarea prezintă un studiu al influenţei dimetilsulfoxidului (DMSO) asupra comportării spectrale şi magnetice a 2-halogenobenzoaţilor de Cu(II). În acest scop au fost preparaţi compuşi cu formula generală $Cu(2\text{-}XC_6H_4COO)_2$. DMSO în care X = F, Cl, Br, I şi aceştia au fost caracterizaţi prin analiză elementară, spectroscopie IR, electronică şi RPE şi măsurători de susceptibilitate magnetică, în domeniul de temperatură 77—313 K. Rezultatele experimentale sînt comparate cu cele obţinute pentru monohidratul acetatului de Cu(II) binuclear. Valoarea parametrului interacţiunii de schimb $-2J$ este ≈ 310 cm^{-1}. Se discută influenţa liganzilor terminali asupra interacţiunii de schimb a 2-halogenobenzoaţilor de Cu(II).

MELNIK, M., Finn. Chem Lett, nr. 1—2, 1983, p. 15—18.

T. S.

Prepararea şi unele proprietăţi ale complecşilor de baze Schiff cu cobalt (II) şi aducţii lor cu oxigen molecular. Au fost sintetizaţi şapte noi complecşi de cobalt (II) cu o bază Schiff derivată de la N,N'-bis (1-metil-3-oxobutiliden (etilendiamină) şi N,N'-bis (1-metil-3-oxo-3-fenilpropiliden (etilendiamină). Trei din aceşti complecşi formează aducţii cu oxigen 1 : 1, monomeri, în stare solidă, stabili la temperatura camerei timp de cîteva săptămîni. Doi din aceşti complecşi manifestă oxigenare reversibilă în soluţie de 1,2-dicloretan, la 6°C. Izolarea aducţilor stabili de oxigen este influenţată de specia grupelor periferice. Afinitatea pentru oxigen a acestor complecşi în soluţie depinde de asemenea de natura acestor grupe.

KASUGA, K., NAGAHARI, T., TSUGE, A., SOGABE, K. şi YAMAMOTO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 nr. 1, ian. 1983, p. 95—98.

E. B.

Complecşi de fier (II), mangan (II), cobalt (II), nichel (II), cupru (II) ai dihidrazonelor. Complecşii de fier (II), mangan (II), cobalt (II), nichel (II) şi cupru (II) ai dihidrazonelor derivate din condensarea aldehidei salicilice cu dihidrazida acidului malonic ($smdH_2$, acidului succinic ($ssdH_2$) şi acidului adipic ($sadH_2$) au fost sintetizaţi şi caracterizaţi pe baza analizei elementare, a conductanţei electrice, a susceptibilităţii magnetice şi a datelor spectrale (IR şi electronice). În fiecare caz au fost obţinute două tipuri diferite de complecşi, la pH mic, respectiv la pH

ridicat. Au fost atribuite structuri provizorii celor două tipuri de complecşi; cînd a fost posibil, au fost evaluaţi cîmpul de ligand şi parametrii nefelauxetici. În ambele tipuri de complecşi, aceşti liganzi par să acţioneze ca agenţi chelatici hexadentaţi.

CHANDRA, R. şi KAPOOR, R. N., Acta Chim Hung., **112**, nr. 1, ian. 1983 p. 11—19.

A. W.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Influenţa BiTe asupra proprietăţilor mecanice a telururii de germaniu. S-a stabilit că alierea telururii de germaniu, GeTe, cu monotelurura de bismut, BiTe, are drept consecinţă modificarea nemonotonă a modulului de elasticitate, ceea ce se datoreşte atît influenţei impurităţilor introduse prin aliere, cît şi variaţiei concentraţiei defectelor proprii ale GeTe, care se dezvoltă în urma procesului de aliere. Adausuri mai mici de 2% molare BiTe provoacă scăderea rezistenţei mecanice a aliajului. La un conţinut de peste 2% molare BiTe, caracteristicile de rezistenţă ale aliajului cresc proporţional cu creşterea conţinutului materialului de aliere.

GOGHISVILI, O. S., LALÎKIN S., P., OVSEANKO, I. I. şi IURCENKO, L. I., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 4, apr. 1983, p. 578—582.

G.G.

Compoziţia fazică a peliculelor subţiri de $Pb_{1-x}Sn_xSe$. S-au determinat parametrii celulelor elementare ale peliculelor subţiri de $Pb_{1-x}Sn_xSe$, la valori ale x cuprinse între 0,1 şi 0,9. S-a stabilit că domeniul soluţiilor solide formate pe baza reţelei cubice cu feţe centrate ale PbSe se întinde pînă la $x = 0,5$. Concomitent, parametrul a al celulei elementare de PbSe scade treptat de la 6,12 Å pînă la la 6,07 Å. Domeniul reţelei rombice a SnSe există pînă la $x = 0,7$. În peliculele subţiri de $Pb_{1-x}Sn_xSe$, faza stabilă este de tipul SnSe.

NURIEV, I. P., SALAEV, E. I. şi SAFIROVA, A. K., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 3, mart. 1983., p. 359—361.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţia dintre ionii de ciclopropeniu cu metilură de sulfoniu. Într-o lucrare anterioară, autorii au raportat formarea unor ciclopropenimide şi N,N'-diciclopropenilidenuree. La reacţiile ionilor de ciclopropeniu substituiţi cu atom de azot cu ylide nu au fost observate produse cu ciclu deschis. În articolul prezent se descrie reacţia între ionii de ciclopropeniu tiosubstituiţi şi metilură de sulfoniu, cînd rezultă derivaţi cetenici. Se consideră că în cursul reacţiei se formează ca intermediar o sare de sulfoniu prin adiţia ylidei la inelul ciclopropenilic.

INOUE, S. şi HORI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 1, ian. 1983, p. 171—174

E. B.

Sinteza şi proprietăţile unor furilpiridine. Este descrisă sinteza în trei etape a furilpiridinelor pornind de la piridinoilacetaţii de etil pentru derivaţii în poziţia 2 a furanului şi de la cloracetilpiridine în cazul izomerilor în poziţia 3. Aceasta constituie o nouă cale de obţinere a dervaţilor furanului substituit în poziţia 3. Sinteza este realizată pornind de la brompiridine şi continuă prin intermediari (2,2-dietoxiacetil)piridine şi metil 2-(*x*-piridil)-4,4-dietoxi-2-metoxi-2-butenoaţi de metil. S-au determinat proprietăţile fizice ale furilpiridinelor sintetizate. Structura lor şi interacţiunea între ciclul furanic şi cel piridinic sînt discutate pe baza comparării spectrelor UV şi constantelor de bazicitate şi momentelor de dipol cu cele ale fenil- şi tienilpiridinelor.

RIBEREAU, P. şi QUEGUINER, G., Can. J. Chem., **61**, nr. 2, febr. 1983, p. 334—342.

T. S.

Sinteza unor bifeniloferocenofani. Spre deosebire de interesul crescînd acordat ciclofanilor, sistemul ferocenofanic nu a primit atenţie. Numai cîţiva compuşi din această clasă au fost descrişi. În articol se descrie sinteza unor ferocenofani în care cele două cicluri de ciclopentanienil sînt legate prin cicluri de bifenil şi o punte etano sau eteno. Sinteza se produce printr-o cuplare reuctivă intramoleculară a compuşilor formilici corespunzători cu un reactiv de titan cu valenţă mică. Interacţiunile π-electronice transanulare între cele două inele de bifenil au fost examinate prin spectre electronice.

SHIMIZU, I., KAMEI, Y., TEZUKA, T., IZUMI, T. şi KAZAHARA, A. Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 1, ian. 1983.

E. B

Sinteza monoazei eterilor-coroană din N,N-di[oligo(oxialchilen] amine şi di(*p*-toluensulfonaţi de oligoetilenglicol sau disclorurile corespunzătoare. În lucrări anterioare, autorii au arătat că monoaza eterilor-coroană nesubstituiţi pot fi obţinuţi cu randamente bune prin reacţia dintre dialcanoamine cu di(*p*-toluensulfonaţi) de oligoetilenglicol sau diclorurile corespunzătoare, fără protejarea grupei amino. În prezenta lucrare ei descriu detaliat rezultatele sintezei monoazei unor eteri-coroană din dietanolamină sau N,N-di[oligo(oxietilen)]amine şi di(*p*-toluensulfonaţi de oligoetilenglicol sau diclorurile corespunzătoare, în alcool *terţ* butilic/dioxan şi în prezenţă de *terţ*-butoxid de sodiu sau potasiu. De asemenea a fost preparată monoaza diferitor eteri-coroană avînd variaţi substituenţi. Se discută scopul şi limitările metodei propuse.

MAEDA, H., FURUYOSHI, S., NAKATSUJI, Y. şi OKAHARA, M. Bull. Chem. Soc., Jpn., **56**, nr. 1, ian. 1983, p. 212—218.

E. B.

INGINERIE CHIMICĂ

Procedee de măsurat şi senzori: Experienţe din domeniul tehnicii nucleare aplicate în industria chimică. Trăsătura comună cea mai importantă a reactoarelor cu apă uşoară şi a reactoarelor chimice este presiunea de saturaţie ridicată în vasul de reacţie, care duce la tranziţii de faze şi amestecuri de două faze (lichid/vapori), în cazul unei căderi bruşte de presiune. O diferenţă majoră este dată de mediul, care în cazul industriei chimice necesită, în general, în afară de caracteristicile substanţelor şi echilibrele de fază, şi luarea în consideraţie a echilibrelor de reacţie şi de entalpii. De aceea, pare recomandabil transferul experienţelor fundamentale din cercetarea nucleară asupra reactoarelor chimice. S-a dovedit că modele de calcul din tehnica nucleară se pot aplica la procese din reactoarele chimice, un exemplu în acest sens constituind o recalculare servind pentru elucidarea cauzelor accidentului de la Seveso. Articolul de faţă reprezintă un stimulent pentru schimbul de experienţă în domeniul tehnicii de măsurare. Din literatura ultimilor ani reiese că aproape nu există un principiu de măsurare fizic, care să nu fi fost testat pentru măsurători de fluxuri de două faze şi pentru experienţe de securitate a reactoarelor termohidraulice. Însă, deşi aceste principii şi aparate deduse din ele corespund foarte bine pentru determinarea unor mărimi relevante în experienţe de laborator, la utilizările lor la scară industrială intervin adesea probleme tehnice; într-adevăr, materialele de construcţie necesare, geometriile, condiţiile de temperatură şi de presiune, cît şi traseele lungi pentru semnalele de măsurare fac imposibilă utilizarea multor procedee încercate în laborator. În lucrare se descrie o parte din sistemele de măsurare folosite cu succes la experienţele de depresurizare efectuate la cercetarea securităţii reactorului cu apă uşoară, în domeniul de presiuni de pînă la 140 bar şi de temperaturi de pînă la 320°C. Sistemele de măsurare discutate au arătat că un senzor este

cu atît mai uşor de adaptat la condiţii experimentale extreme cu cît construcţia lui globală este mai simplă.

ZIRNIG, W. şi BROCKMANN, E., Chem. Ind., 106, (XXXV), nr. 4, apr. 1983, p. 216—220.

A. W.

Transfer turbulent de căldură şi de masă. Fluxurile turbulente sînt totdeauna nestaţionare, tridimensionale şi în vîrtej. Transferul turbulent de căldură şi de masă este legat de un transfer turbulent de moment. Se ivesc probleme destul de serioase atunci cînd, pe lîngă variaţii de viteză şi de presiune, mai intervin variaţii de temperatură şi de concentraţii. Este mai simplu să se măsoare corelaţii ale variaţiilor de viteză decît corelaţii între alte variaţii. S-a încercat mai de mult să se reducă transferul turbulent de căldură şi de masă la un transfer turbulent de moment. În articol sînt date explicaţii ale proceselor turbulente de transfer, sînt descrise mărimile de schimb turbulent şi prezentate cifrele lui Prandtl şi lui Schmidt, turbulente. Pentru înţelegerea proceselor de transfer turbulent se discută conceptul căii de amestecare. Pe baza relaţiilor de transport există o serie de modele, dintre care unele sînt prezentate. Cu toate succesele la modelare, în practică, din cauza greutăţilor întîmpinate, se folosesc de obicei corelaţii pur empirice, de formă Nu(Re, Pr) pentru transferul turbulent de căldură, respectiv Sh(Re, Sc) pentru transferul turbulent de masă, Nu fiind cifra Nusselt, Re — cifra Reynolds, Pr — cifra Prandtl, Sh — cifra Sherwood, iar Sc — cifra Schmidt.

JISCHA, M., Chem. Ing.-Tech., 55, nr. 3, mart 1983, p. 202—211..

E. B.

Fenomene de transport prin membrane poroase subţiri. Procesele de transport în soluţii de electrolit multicomponent pot fi descrise printr-un set de ecuaţii diferenţiale Nernst-Planck. Uzual, aceste ecuaţii sînt rezolvate prin metode numerice. Lucrarea prezintă o metodă de soluţionare mult mai simplă, metoda variaţională. Numărul de ecuaţii creşte cu numărul componentelor electrolitului din sistem şi costul prelucrării acestora prin metoda numerică creşte cel puţin cu pătratul, în timp ce costul soluţionării prin metoda variaţională creşte numai linear. În cazul cînd electrolitul conţine patru sau mai multe componente, metoda variaţională poate fi exploatată eficient calculînd cu ajutorul ei fluxurile ionice şi apoi valorile acestora fiind utilizate ca valori iniţiale în metoda numerică.

KONTTURI, K. şi SIPILA, K., Finn. Chem. Lett., nr. 1—2, 1983, p. 1—3

T.S.

Influenţa condiţiilor de amestecare asupra proprietăţilor unor materiale de carbon grafitizat. Tehnologia confecţionării unor materiale de carbon, cu format mare, necesită amestecarea unor materii prime cu granulaţie mare, de o granulometrie anumită, cu un liant. Amestecului i se dă forma cerută şi se supune unui tratament termic. În cazul materialelor grafitice, este necesar un tratament termic pînă la 3 000°C. Calitatea produsului finit este determinată de materiile prime şi de conducerea procesului termic, mai ales în domeniul de temperatură al pirolizei liantului. Măsurătorile sistematice cu privire la influenţa parametriilor tehnologici asupra calităţii produselor finite necesită variaţia parametrilor într-un domeniu cît mai larg pentru industrie. Planificarea crecetărilor s-a făcut cu metode statistice, variindu-se parametrii: granulometria, cantitatea de liant, temperatura de amestecare, durata de amestecare. Cu ajutorul acestui plan statistic de cercetări au putut fi valorificate o multitudine de rezultate experimentale cu privire la parametrii de recepţură şi de amestecare, respectiv la influenţa lor asupra calităţii corpurilor grafitizate. S-a dedus că este necesară cuprinderea mai multor caracteristici de calitate şi omogenitate, în vederea optimizării parametrilor procesului de amestecare pentru produse grafitizate.

BORN, M. şi KLOSE, E., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 3, mart. 1983, p. 123—126.

E.B.

Optimizarea proceselor de concentrare. Pentru ţările industrializate vestice, unde rentabilitatea unei producţii este hotărîtoare, cu anumite îngrădiri se pot stabili criterii de selecţie pentru instalaţiile de concentratrare. Criteriile principale sînt: A) Costuri minime pentru concentrare. B) Calitatea produsului şi a procesului. C) Justeţea punctului de vedere calitativ. Analizele de cost arată că procesele de concentrare trebuie utilizate de cele mai multe ori în următoarea ordine: 1. Filtrarea prin membrane şi evaporarea cu comprimarea mecanică a vaporilor de apă secundari. Tipuri de proces posibile: Ultrafiltrare, hiperfiltrare, evaporator cu peliculă descendentă, evaporator cu peliculă ascendentă, evaporator cu destindere, RTC, evaporator cu recirculare. 2. Funcţionare în mai multe trepte cu comprimarea vaporilor secundari cu jet de abur. Tipuri de proces posibile: Peliculă descendentă, peliculă ascendentă, evaporator cu destindere şi cu recirculare, cît şi RTC/AFE (RTC = concentrator rotativ; AFE = evaporator în strat subţire). 3. Funcţionare în mai multe trepte. Tipuri de proces posibile: ca anterior. 4. Funcţionare într-o singură treaptă cu comprimarea aburului secundar cu jet de apă. Tipuri de proces posibile: ca anterior, minus AFE. 5. Funcţionare într-o singură treaptă fără comprimarea aburului secundar. Tipuri de proces posibile: Toate tipurile menţionate. AFE şi rezervor de fierbere. Se pare că este indicat să se evite, pe cît posibil, evaporatorul cu strat subţire. Acesta este însă numai un adevăr parţial, întrucît acest tip de evaporator furnizează un concentrat cu vîcozitatea mai mare decît celelalte tipuri. Evaporarea necesită cam 1 kg abur la 1 kg apă evaporată; uscarea prin pulverizare următoare consumă adesea 2 kg abur la 1 kg apă evaporată. O combinaţie dintre evaporatorul în strat subţire, drept concentrator avansat, şi un uscător de pastă pare să aibă viitor.

WAGNER, J., Chem. Ind., 106 (XXXV), nr. 4, apr. 1983, p. 212—216.

A.W.

Studiul proceselor chimice în sisteme condensate la presiuni ridicate. Se descrie aparatura folosită pentru studierea proceselor chimice în condiţiile unor presiuni ridicate, de ordinul pînă la 15 Kbar. În aparatele de tipul celui descris se poate efectua o agitare bună a substanţelor eterogene aflate sub presiune, prin rotirea întregii instalaţii în jurul unui ax orizontal. Instalaţia a fost verificată pentru cercetarea unor sisteme conţinînd schimbători de ioni în soluţii apoase.

MIRINSKI, D. S., BOGATÎREV, V. L., PATRIN, N. S. ş.a. Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 4, mart. 1983, p. 41—45.

G.G.

Separări de materiale cu fluide supracritice. Se discută bazele termodinamice speciale, în speţă echilibrele de fază la presiuni ridicate în sisteme cu un component supracritic, la extracţie cu gaze comprimate. Sînt tratate extracţia simplă cu fluide supracritice a substanţelor sensibile la temperatură, extracţia în contracurent a unor amestecuri greu volatile, dificil separabile şi separarea unor particule solide extrem de fine din medii viscoase, cu ajutorul unor fluide în apropierea stării critice. Sînt luate în consideraţie unele aspecte economice particulare ale extracţiei cu gaze supracritice. Se schiţează tratamentul matematic al echilibrelor de fază la presiuni ridicate. În concluziile articolului se insistă asupra avantajelor utilizării substanţelor de antrenare la extracţiile cu fluide supracritice.

PETER, S., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 4, apr. 1983, p. 135—142.

A.W.

Separarea particulelor pe picături şi fibre. Filtrele de fibre şi separatoarele pe cale umedă au multe părţi comune în ceea ce priveşte fenomenele fundamentale care au însemnătate pentru separarea particulelor din gaze. În articol sînt prezentate procesele de bază la separarea pe fibre şi picături a particulelor şi se discută cîteva calcule

modelare, teoretice. Sînt arătate mecanismele de transport al particulelor pe suprafaţa fibrelor, relaţiile de aproximare pentru gradul de întîlnire, determinarea părţii aderente şi o comparaţie între teorie şi experienţă pentru straturile de filtru. În continuare se discută separarea particulelor pe picături şi gradul de separare a picăturilor în parte.

LÖFFLER, F., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 3, mart. 1983, p. 171—178.

E.B.

Interpretarea globală a problemelor de calcul la procese de separare cu metode Short-Cut. Sînt prezentate problemele posibile care se ivesc, pe clase, la calcularea proceselor de separare precum şi posibilităţile interpretării problemei cu ajutorul metodelor Short-Cut, de aproximare. Se pot folosi concomitent mai multe metode, combinate într-un program. Deoarece dimensiunea sistemului de ecuaţii nu este prea mare, pentru calcularea sistemului se pot folosi şi computere mici. În afară de aceasta, metodele Short-Cut reprezintă pentru unele coloane de separare modele de aproximare foarte bune pentru simularea întregului proces, la care aplicarea metodelor riguroase ar fi prea laborioasă. Interpretarea globală a problemei de calculare la procesele de separare a fost verificată pe o serie de exemple din literatură şi din practica industrială, cu rezultate concordante.

ECKERT, E., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 3, mart. 1983, p. 127—131.

E.B.

Procesele hidrodinamice şi de separare în hidrocicloane. Se prezintă descrierea matematică a procesului de separaţie centrifugală a amestecurilor lichid-solid în hidrocicloane. Calculul teoretic propus se bazează pe date experimentale privind procesele hidrodinamice în cicloane, obţinute prin metoda electrodifuziunii. A fost scoasă în evidenţă influenţa variaţiei factorilor geometrici şi tehnologici asupra eficienţei proceselor de hidroseparare în cicloane.

KUZNEŢOV, A. A., KUTEPOV, A. M., NEPOMNEAŞCII, E. A. şi TERNOVSKI, I. G., Izv. Vissih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol, 26, nr. 3, mart. 1983, p. 373—377.

G.G.

Noutăţi la modelarea matematică a coloanelor de extracţie lichid/lichid. Curgerea într-o coloană de extracţie este un fenomen doarte complicat, aşa încît nu poate fi sesizat complet în mod direct, ci numai prin aproximare, ceea ce se poate realiza prin modelare. Observaţiile că în unele locuri din coloană există salturi de concentraţii, în poziţiile unde fazele intră în coloană, au condus la presupunerea că într-o coloană, curgerea reală se găseşte între o curgere în picături şi o amestecare completă. În articol se discută diverse aspecte ale teoriei reamestecului: liniarizarea, aplicarea unui model în trepte la coloane continui, probleme legate de solvenţi parţial miscibili, avantajele şi dezavantajele teoriei remaestecării. În continuare sînt discutate diferite modele cu picături discrete cu curgere înainte, curgerea în picături a fazei disperse, viteza picăturilor ca funcţie de diametrul picăturilor, amestecarea cu coalescenţa picăturilor etc. Un capitol special se ocupă cu modelarea modificării axiale a parametrilor.

STEINER, L. şi HARTLAND, S., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 3, mart. 1983, p. 194—201.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Desulfurarea gazelor de coş. Într-un studiu de sinteză se prezintă problemele fundamentale tehnico-economice privind procesele de desulfurare a gazelor de coş provenite din arderea combustibililor ce conţin sulf. Se descriu procedeele folosite pentru reducerea gradului de emisie a oxizilor de sulf, bazate pe construcţia coşurilor de mare înălţime şi procedeele chimice de desulfurare a gazelor de ardere. Se dau schemele unei serii de instalaţii moderne de desulfurare.

LESZCZYNSKI, S., Chemik (R.P.P), 36, nr. 2, febr. 1983, p. 31—36.

G.G.

INGINERIE CHIMICĂ

Optimizarea unei instalaţii de obţinere a stirenului. Creşterea continuă a costurilor materiilor prime şi energiei determină intensificarea eforturilor pentru reducerea consumurilor specifice atît în proiectarea, cît şi în exploatarea instalaţiilor industriale. Sînt prezentate posibilităţile de ameliorare a performanţelor unei instalaţii de obţinere a stirenului, prin implementarea unui sistem de simulare şi optimizare integrat în proces. În urma prelucrării datelor de funcţionare a instalaţiei pe o perioadă de cinci ani, au fost puse în evidenţă rezervele de capacitate a reactorului de obţinere a etilbenzenului prin îmbunătăţirea randamentului şi supradimensionările de proiectare la sistemul de distilare provenite din aprecierea eficacităţii talerelor. Creşterea concentraţiei de produs în efluentul de la reactorul de alchilare şi identificarea produselor secundare diminuează sarcina distilării şi permit reduceri importante ale consumului energetic. Prin perfecţionările aduse, performanţele realizate se apropie de cele ale instalaţiilor recente în care se aplică procedeul de obţinere a etilbenzenului în cataliză omogenă.

HUANG, W., Hydroc. Process., 62, nr. 4, apr. 1983, p. 119—123.

T.S.

Proces de obţinere a 2 pirolidonei. Cea mai importantă cale de obţinere a 2-pirolidonei este bazată pe reacţia Reppe a acetilenei cu formaldehida, urmată de reducerea 1,4-butindiolului la 1,4-butandiol, ciclizarea acestuia la γ-butirolactonă, care, prin reacţie cu amoniacul, trece în 2-pirolidonă. Alte căi posibile pornesc de la anhidrida maleică, care este transformată în γ-butirolactonă, sau de la acrilatul de etil, prin esterul etilic al acidului β-cianopropionic. Noul proces propus de Dutch State Mines porneşte de la acrilonitril şi un produs secundar rezultat la obţinerea acestuia, acidul cianhidric. Prin reacţia celor doi compuşi la 70°C, catalizată de trietilamină se obţine dinitrilul acidului succinic. Acesta este hidrogenat în soluţie de amoniac lichid, pe un catalizator de nichel, la 80—100°C. Nitriul acidului γ-aminobutiric astfel obţinut este hidrolizat într-un sistem cu curgere tup-piston la 210°C, la presiune. Se apreciază că această cale perimite obţinerea 2-pirolidonei, utilizată îndeosebi ca intermediar pentru polivinilpirolidona, la un preţ redus faţă de căile cunoscute.

BEEKHUIS, G. E. şi NIEUWKAMP, J.G.M., Hyroc. Process., 62, nr. 4. apr. 1983, p. 109—110.

T.S,

LACURI ŞI VOPSELE

Comportarea la floculare a pigmenţilor în sisteme de lacuri bogate în solide. Lucrarea are drept scop cercetarea stabilizării pigmenţilor în lacuri bogate în solide şi stabilirea în ce măsură concepţiile de chimie coloidală pot fi folosite pentru interpretarea şi prevederea comportării unor asemenea sisteme de molecularitate mică. Pentru cercetarea stabilităţii la floculare a pigmenţilor în noile sisteme de lacuri au fost folosiţi cinci pigmenţi uzuali, organici şi anorganici, de dioxid de titan (rutil) şi cinci sisteme de lianţi. Masa moleculară a liantului a fost medie. Se siscută influenţa solventului folosit şi a tratării ulterioare a suprafeţei pigmentului asupra importanţei floculării şi a relaţiei existente între repartiţia microscopică a particulelor de pigment şi aspectului optic al peliculei. Pentru ca pe suprafaţa pigmenţilor să se formeze un strat de polimeri care să stabilizeze flocularea trebuie să se folosească solvenţi cu bune calităţi termodinamice.

WINKLER, J. şi DULOG, L., Farbe Lack, 89, nr. 4, apr. 1983, p. 236—242.

E.B.

POLUARE

Poluarea cu plumb determinată izotopic. În scopul determinării ponderii plumbului provenit din carburanţi în plumbul din sîngele uman, a fost făcută o înlocuire, pe o perioadă de doi ani, a plumbului utilizat la produsele petroliere, cu raport izotopic Pb-206/Pb-207 de circa 1,18, cu plumb avînd acest raport de 1,04. În zona unei aglomerări urbane, concentraţia medie anuală a plumbului în aer a fost de 2,0 $\mu g/m^3$, în zona rurală pînă la 25 km de 0,56 $\mu g/m^3$, iar în următoarea zonă de 25 km de 0,33 $\mu g/m^3$. În zona urbană concentraţia plumbului cu raport izotopic mic a atins 90% şi în zona rurală circa 60%. Deşi concentraţia totală de plumb din sînge nu se corelează cu concentraţia din aer pe cele trei zone, se stabileşte descreşterea proporţională pe zone a raportului izotopic Pb-206/Pb-207 pe perioada experimentului. Se apreciază că pentru zona urbană, plumbul din carburanţi reprezintă 24—27% din plumbul din sîngele uman.

FACCHETTI, S. şi GEISS, F., Riv. dei Comb., **36**, nr. 11—12, noiem. 1982, p. 405—406.

T. S.

PROTECŢIA MUNCII

Despre explozibilitatea şi separarea prafului de pulverizare la pulverizarea aluminiului cu pistoale cu arc electric. Se citează date din literatură privind compoziţia granulometrică a amestecului de Al_2O_3 şi Al rezultat la pulverizare. Sînt redate de asemenea concluziile unor studii, potrivit cărora: a) limita de explozie inferioară a prafului de pulverizare grosier se situează la 50—60 g/m^3, temperatura de aprindere a prafului învolburat este de peste 800°C, iar a celui depus, de peste 720°C; b) praful de pulverizare este cu atît mai exploziv cu cît conţinutul lui de Al (metalic) este mai ridicat; c) la acelaşi conţinut de Al, explozibilitatea unui praf creşte invers proporţional cu mărimea medie a granulelor; d) diferenţe locale de concentraţii pot constitui cauza unei explozii a prafului. Autorii subliniază, însă, că condiţiile concrete pot modifica substanţial valorile de mai sus. În acest sens se dau exemple numerice. Se atrage atenţia şi asupra faptului că, la separarea umedă a prafului de pulverizare, reacţia $Al + 6\ H_2O = 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2 + 100$ kcal reprezintă un risc suplimentar de explozie.

SCHULZ, W.—D. şi DRÀGER, J., Korrosion, **14**, nr. 2, 1983, p. 81—83.

A.W.

Poluarea atmosferei de lucru la instalaţiile de zincare la cald. În cadrul proceselor tehnologice ale zincării se utilizează multe substanţe chimice agresive, din care o parte ajunge în atmosfera de lucru. Tehnologia aleasă pentru zincare şi instalaţia tehnologică determină natura şi cantitatea substanţelor chimice folosite şi astfel partea ajunsă în atmosferă. La zincarea la cald se utilizează un amestec de clorură de zinc şi de aluminiu, iar la unele instalaţii, pe fundul băii de zincare se aplică un strat de plumb. De aceea, au fost efectuate 100 de măsurători la 10 instalaţii de zincare (din Cehoslovacia) asupra concentraţiilor de Zn şi de Pb în atmosfera de lucru, în apropierea băilor de zincare. Rezultatele au fost comparate cu concentraţiile maxime admise în C.S.S.R. S-a constatat că valorile-limită au fost depăşite de 11 ori în cazul Zn şi de cinci ori în cel al Pb. Avînd în vedere importanţa rezultatelor sub aspectul protecţiei muncii, la patru instalaţii de zincare tipice au fost determinate concentraţiile de Zn şi Pb în probe de aer luate din punctele cu poluarea maximă, cît şi cu ajutorul unei pompe fixate pe haina muncitorului şi s-au făcut analize ale prafului din atmosferă. Concluziile trase au fost: a) Contaminarea aerului în împrejurimea băii de zincare oscilează în mediu în jurul concentraţiilor maxime admisibile. b) Valorile maxime apar la operaţiile de manipulare. c) Concentraţia de Zn în praf variază între 1 şi 10%, iar cea de Pb între 0,01 şi 0,2% şi reprezintă astfel un risc de îmbolnăvire. Se dă un exemplu asupra modului de efectuare a măsurătorilor.

HASIL, F. şi MARSAK, J., Korrosion, **14**, nr. 2, 1983, p. 74—80.

A. W.

DIVERSE

Studiul agenţilor de spălare a parbrizelor de automobile. S-a elaborat o metodă pentru determinarea obiectivă a acţiunii de curăţire a agenţilor de spălare a parbrizelor. Au fost cercetate 56 de produse comerciale în privinţa compoziţiei lor chimice, fiind apoi împărţite în mod corespunzător în grupe; dintre acestea 28 de produse, precum şi altele obţinute de autori au fost examinate sub aspectul acţiunii lor de spălare. În cursul încercărilor de ştergere au apărut deosebiri considerabile în ceea ce priveşte efectul de curăţire, atît între diverşii detergenţi, cît şi între diferitele tipuri de murdărie faţă de acelaşi detergent. O parte din produsele cercetate a prezentat o bună eficacitate de curăţire pentru toate tipurile de murdărie. În afară de tipul de materie primă a detergentului, pentru calitatea rezultatului de ştergere este hotărîtoare mai ales formularea detergentului. Nici unul din cei 56 de detergenţi nu a lăsat reziduuri clar vizibile, ce nu se puteau şterge, nici pe un lac nou, nici pe unul expus agenţilor atmosferici. Influenţa detergentuluui asupra cauciucului de şters a dus în parte la modificări importante ale valorii de frecare uscată.

GUDJONS, J., KLIMMEK, A., ACHATZ, M. şi HEINZE, W., Seifen Öle-Fette-Wachse, **109**, nr. 6, 7 apr. 1983, p. 155—159 şi nr. 7, 21 apr. 1983, p. 204—206.

A. W.

Experienţe pe animale în domeniul industriei cosmetice. Pentru protecţia consumatorilor, printre altele de acţiuni potenţial nocive ale substanţelor chimice, au fost elaborate numeroase directive, dispoziţii şi legi. În actualul stadiu al cunoştinţelor ştiinţifice, cu excepţia cîtorva domenii parţiale (teste de sortatre, mutagenitate/cancerogenitate), la examinarea toxicologică a substanţelor chimice de toate felurile, nu se poate renunţa deocamdată la experienţele pe animale. Se lucrează, însă, în numeroase colective de lucru, la elaborarea unor modele in vitro promiţătoare. În R.F.G. au fost elaborate recomandări privind controlul nocivităţii materiilor prime şi a preparatelor cosmetice. Diferite instituţii oficiale naţionale şi internaţionale au pus la punct determinări GLP (Good Laboratory Practice Regulations = regulamente pentru asigurarea unei practici corespunzătoare de

laborator), care trebuie luate în considerație la efectuarea studiilor corespunzătoare.

STERNER, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, nr. 7, 21 apr. 1983, p. 177—179.

A. W.

Evaluarea căldurii specifice a cărbunilor. Prezicerea valorilor căldurii specifice a cărbunilor și cocsului este necesară în procesele de transformare chimică a acestora. Dintre relațiile existente (Kirov, Lee și Schlapfer și Debrunner) niciuna nu permite stabilirea exactă a acestor date. Compararea diverselor determinări experimentale cu valorile obținute prin cele trei metode probează precizia mai bună a metodei Kirov. Aceasta admite însumarea căldurilor specifice ale constituenților (carbon, substanțe volatile, cenușă și umiditate) pe baza proporției de masă. Căldura specifică a umidității este presupusă unitară (de 3—5 ori căldura specifică a cărbunelui uscat). Peste temperatura de saturație trebuie luată în considerație și căldura latentă a apei. Căldura specifică medie a cenușei este derivată din datele privind materialele refractare, clincherul, zgura și cenușile, iar ecuația căldurii specifice a carbonului este completată pentru materialele volatile.

NEWMAN, S. A., Hydroc. Process., 62, nr. 3, mart. 1983, p. 77—82.

T.S.

Membrane capilare poroase de polisulfonă: preparare și caracterizare. Membranele polisulfonice formate din capilare au proprietatea de transport și de rezistență chimică și termică care le fac deosebit de interesante pentru procese de ultrafiltrare și de osmoză inversă. În articol se descrie tehnica folosită pentru prepararea membranelor polisulfonice poroase sub formă de capilare având diametrul interior de 1—2 mm. Procesul aplicat pentru formarea membranelor este „dry-wet spinning" (filiere uscată-umedă). Membranele au fost obținute din polisulfone. Solventul folosit a fost N,N-dimetilsulfamidă. Pentru controlul porozității fibrei, în unele cazuri a fost adăugată polivinilpirolidonă de masă moleculară 30 000. Au fost studiate morfologia, proprietățile de transport și cele mecanice ale capilarelor obținute. Se deduce că la aceste membrane polisulfonice capilare, caracteristicile mecanice și de transport pot fi variate într-un amplu interval de valori.

DRIOLI, E., GAETA, S. și PUNZO, A., Chim. Ind. (Milano), 64, nr. 12, dec. 1982, p. 775—780.

E.B.

Modelarea uscării fructelor. Teoria exactă de uscare conduce la modele matematice greu de aplicat în operații industriale deoarece sînt deosebit de complexe și necesită un număr mare de parametri caracteristici pentru produsele care trebuie uscate. Autorii au dezvoltat un model semiriguros și l-au aplicat la uscarea prunelor. Acest model necesită cunoașterea unui singur parametru (de exemplu difuzivitatea apei în fruct), care poate fi determinat indirect prin experiențe de uscarea fructelor. Aplicînd modelul propus la deshidratarea prunelor a fost posibilă găsirea unei bune concordanțe între valorile experimentale și cele calculate pentru raportul de umiditate din fruct, temperatura fructului și temperatura aerului de uscare, folosind o relație liniară dintre coeficientul de difuziune masică a apei în fruct și conținutul de umiditate a fructului. Eroarea medie standard este mai mică de 3,5%.

MAZZAROTTA, B. și SEBASTIANI, E., Ing. Chim. Ital., 18, nr. 11—12, noiem.-dec. 1982, p. 85—90.

E.B.

Siliconii în cosmetică drept componențe ale rețetelor — Aspecte privind securitatea. Într-o scurtă trecere în revistă se expun cercetările privind toxicitatea diferiților derivați siliconici, pe baza unor exemple. Polidimetilsiloxanul, cît și modificările cu oxizi de fenil, de stearil și de polialchilenă se remarcă printr-o toxicitate extrem de redusă. Siliconii aminofuncționali sînt reactivi și eficienți în cantități foarte mici. Siliconii volatili ciclici au o toxicitate foarte mică. Siliconii îmbunătățesc în multe cazuri formulările cosmetice. Utilizarea lor nu este limitată de toxicitatea lor.

ROIDL, I., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, nr. 3 mart. 1983, p. 91—94.

A.W.

Posibilitatea de utilizare a siliconilor în cosmetică. În ultimii zece ani, sfera de utilizare a siliconilor în industria cosmetică și în condiționarea produselor dermatologice se extinde, larga lor aplicabilitate datorîndu-se: 1. lipsei de toxicitate (dovedită pe baza experimentărilor a diferiți cercetători pe subiecți umani, cu metilpolixiloxan uleios și amestec de metil- și metilfenilpolixiloxan, ca și prin testări biologice cu siliconi lichizi); 2. stabilități foarte mari la variații de temperatură (între — 25°C și + 100°C); 3. miscibilități cu o serie de substanțe utilizate în cosmetică (uleiuri minerale și vegetale, ozocherită, parafină care se pot adăuga în diferite formule de fabricație a produselor cosmetice în prezența alcanolaților); 4. hidroobicității (apără baza preparatelor cosmetice sau dermatologice de pătrunderea apei, neîmpiedicînd respirația porilor); 5. stabilității față de oxigenul din aer (excluzînd astfel posibilitatea de rîncezire a produselor); 6. proprietății de a lăsa să treacă lumina (razele ultraviolete sînt absorbite în cantitate redusă, cu atît mai puțin cu cît frecvența este mai mare). În industria cosmetică și de medicamente siliconii pot fi folosiți atît în formă pură — în anumite preparate dermatologice cît și sub formă de soluții alcoolice — în diferite produse cosmetice. Cea mai frecventă utilizare a siliconilor este cea sub formă de emulsie, putîndu-se adăuga în amestecuri deja preparate în proporție de 1—10%.

LOSONCZI K. și DR. ADY ENDRE., Olaj Szappan Kosmetika, 32, nr. 1, ian.-mart. 1983, p. 12—14.

M.M.

Tehnologia chimică în era noastră în continuă schimbare. Industria chimică, care în perioada ce a urmat celui de-al doilea război mondial s-a putut dezvolta într-un grad ce a depășit pe cel al tuturor celorlalte ramuri industriale, înfruntă azi o serie de probleme, întrebări și sarcini: prețurile materiilor prime au crescut, disponibilitatea și posibilitățile lor de achiziționare au devenit limitate, s-au pornit discuții în legătură cu protecția mediului ambiant și cu securitatea s-au ivit problemele repartiției muncii cu lumea a treia ale alimentației și sănătății populației. Chimia rezolvă această serie de sarcini, acomodarea la lumea în veșnică schimbare, cu ajutorul mijloacelor ce-i stau la dispoziție, prin știință și tehnică.

WINNACKER, K., Magy. Kém. Lapja, 38, nr. 2, febr. 1983, p. 60—72.

A.W.

Indicatori tehnico-economici '80

57. POLIPROPILENA

a. Procedeul El Paso Polyolefins

Acest procedeu permite obținerea polipropilenei prin polimerizarea propilenei în fază lichidă, în prezența unor catalizatori de mare eficiență, de tip Ziegler-Natta, pe suport. Procesul de polimerizare decurge cu randamente mari în homopolimeri, astfel încît, după terminarea procesului, nu este necesară nici separarea polimerilor atactici și nici a reziduurilor de catalizatori.

Procedeul constă în introducerea în reactorul de polimerizare a propilenei lichide purificate, împreună cu catalizatorul Ziegler-Natta, a unor halogenuri de alchilaluminiu drept, co-catalizator și a hidrogenului (folosit pentru controlul greutății moleculare). Reactorul este echipat cu un dispozitiv de amestecare, care funcționează tot timpul procesului de polimerizare.

Reacția de polimerizare decurge la temperaturi variind între 55 și 80°C și la presiuni între 28 și 42 at, în aceste condiții polipropilena rezultînd sub forma unor particule ce părăsesc reactorul împreună cu propilena lichidă nereacționată, sub forma unui șlam. Acesta este introdus într-un vas de detentă, în care are loc separarea polimerului de monomer, acesta din urmă fiind reciclat, după o nouă comprimare. Procedeul descris permite și obținerea unor copolimeri de etilenă-propilenă, prin introducerea etilenei drept comonomer în reactorul de polimerizare împreună cu propilena. Acești copolimeri se pot obține și prin introducerea într-un reactor auxiliar a homopolimerilor de polipropilenă, înainte de separarea catalizatorului și a etilenei.

Randamentul în polimeri care se realizează cu ajutorul catalizatorilor utilizați este de 5 000—7 000 kg polimeri/kg catalizator, iar polimerul rezultat este, în proporție de 94—95%, stereospecific (insolubil în heptan). De aceea, în acest procedeu nu este necesară nici separarea polimerilor atactici și nici eliminarea reziduurilor de catalizatori.

Pentru eliminarea monomerului rezidual, polimerul este supus uscării iar pulberea rezultată este amestecată cu antioxidanți și alte produse necesare prelucrării și apoi extrusă, granulată și însăcuită.

În comparație cu procedeele convenționale, procedeul descris permite reducerea substanțială a costurilor, ca urmare a renunțării la faza de purificare. În aceste condiții, consumul de abur se reduce cu 85%, iar cel de energie electrică, cu 12%.

În cazul unei instalații industriale, cu o capacitate de producție de 91 000 t/an, consumurile specifice de utilități și manoperă, pe tona de polipropilenă, sînt următoarele:

— abur, t	0,5
— energie electrică, kWh	470—550
— apă de răcire, m^3	70—100
— manoperă, operatori pe schimb	5

Costul unei astfel de instalații la limita bateriei este estimat, în prețuri 1981, la 28—30 mil. $.

Procedeul descris este aplicat în două instalații, cu o capacitate totală de producție de 150 000 t/an, amplasate în Texas și a fost concesionat pentru o instalație de 35 000 t/an în Nigeria și pentru o instalație de 68 000 t/an, în Libia.

b. Procedeul Mitsui Petrochemical Industries-Montedison

Acest procedeu permite obținerea, în proces continuu, a homopolimerilor și copolimerilor propilenei, fără eliminarea catalizatorilor, folosind în acest scop un sistem catalitic special, denumit de licențiatori catalizatorul HY—HS. Acest catalizator poate fi utilizat și în alte procedee de polimerizare a propilenei.

În acest procedeu propilena, împreună cu etilena drept comonomer și cu sistemul de catalizatori folosit, sînt introduse în reactorul de polimerizare, în care se află o hidrocarbură ca solvent. Procesul de polimerizare decurge la temperaturi de 60—80°C și presiuni de 5—15 at.

Șlamul, conținînd polimerul sau copolimerul format, este trecut printr-o centrifugă pentru separarea solventului. Polimerul este apoi uscat, stabilizat și extrus sub formă de granule. Recuperarea hidrocarburii, folosită ca solvent, precum și separarea unor mici cantități de polimeri atactici formați în reactor are loc printr-o simplă distilare.

Cantitatea de catalizator folosită este de un gram de titan la 300 kg polimer, iar cantitatea de titan rămasă în polimer este de sub 4 p.p.m.

În comparație cu procedeele convenționale, autorii procedeului susțin că acesta duce la o reducere a valorii investiției cu 20%, ca urmare a eliminării operațiilor de separare a catalizatorului, precum și a simplificării operației de recuperare a solventului. Ca urmare a reducerii consumurilor specifice de materii prime și utilități, autorii procedeului susțin ca se obține o reducere a costurilor de cel puțin 44 $/t de polipropilenă în comparație cu procedeele convenționale.

Procedeul descris este aplicat industrial în Italia, Japonia, S.U.A., și Belgia, iar pentru catalizatorul HY—HS s-au acordat licențe în Austria, Libia și Nigeria.

c. Procedeul Phillips Petroleum

Acest procedeu permite obținerea, în proces continuu, a polipropilenei.

În acest procedeu, propilena proaspătă, în amestec cu cea reciclată, se introduc în reactor, împreună cu catalizatorul. Polimerizarea decurge la temperaturi relativ joase. Produsul rezultat din reactor, (homopolimer sau copolimer rezultat sub forma unui șlam) este trimis la separarea și recuperarea hidrocarburilor nereacționate.

Reziduurile de catalizatori precum și polimerii solubili sînt eliminați printr-o metodă proprie. Produsul final, rezultat sub formă de pulbere, este stabilizat, granulat și apoi uscat și ambalat. Autorii procedeului susțin că acesta este de o mare simplitate și, ca atare, permite obținerea polipropilenei cu costuri reduse. Oricum, se subliniază faptul că instalația se pretează a funcționa cu majoritatea sistemelor catalitice cunoscute.

Procedeul descris este folosit pe scară industrială, în două instalații din Texas și într-o instalație din Sumatra.

58. POLISTIRENUL

a. Procedeul ARCO Technology

Compania ARCO, fiind una din cele mai vechi producătoare de polistiren, și-a perfecționat, de-a lungul anilor, procedeul, astfel încît, în prezent, acesta permite, în funcție de tendințele pieței, obținerea în cantitățile necesare atît a polistirenului de uz general cît și a celui rezistent la șoc sau a celui expandabil, folosind tehnologia polimerizării în suspensie.

Procedeul constă din polimerizarea stirenului în mediu apos, care conține inițiatori de polimerizare, precum și agenți de dispersie și de suspensie corespunzători și, după caz, elastomeri (pentru polistirenul rezistent la șoc) sau agenți de expandare (pentru polistirenul destinat expandării).

Procesul de polimerizare este discontinuu și decurge pe șarje, pînă la atingerea gradului de polimerizare dorit. Conținutul total de substanțe volatile poate fi redus la sub 50 p.p.m.

După ce procesul de polimerizare a avut loc, polimerul este introdus într-un vas de spălare, unde, după acidulare și spălare cu apă, aceasta este eliminată prin centrifugarea și uscarea polimerului. Granularea, dacă este necesară, se realizează după uscare.

Procedeul descris permite, în funcție de necesități, obținerea unei game largi de sorturi de polistiren și este aplicat industrial în S.U.A., Argentina, Brazilia, Finlanda, Franța, Japonia, Mexic, Spania Suedia și Iugoslavia.

b. Procedeul C d F — Badger

Acest procedeu permite polimerizarea în masă a stirenului, în proces continuu, pentru obținerea unei game largi de cristal de polistiren de uz general, rezistent la șoc sau expandabil.

Pentru polistirenul rezistent la șoc, în stiren se adaugă cauciuc și aditivi, soluția astfel preparată fiind introdusă într-un rezervor, din care se alimentează, în mod continuu reactorul de prepolimerizare. În acest reactor se controlează cu strictețe viteza de reacție și gradul de polimerizare, pentru a obține, în final, proprietățile dorite ale polimerului. După ce polimerizarea parțială a avut loc în proces continuu, masa de reacție este pompată într-o coloană de polimerizare, unde se realizează un grad de conversie ridicat al monomerului la polimer. Masa de polimer este încălzită, în continuare, și apoi trecută printr-o coloană de volatilizare, menită să separe și să permită recuperarea stirenului nereacționat. Această instalație este astfel concepută încît să permită obținerea unui polimer cu un conținut atît de redus în monomer, încît să poată fi utilizat la ambalarea alimentelor. Topitura rezultată de la coloana de volatilizare este răcită și apoi granulată și ambalată.

Consumul specific de materii prime pe tona de polistiren de uz general, precum și pentru cel rezistent la șoc este de 1015 kg, din care conținutul în ulei mineral poate varia între 0 și 10 kg, iar pentru cel rezistent la șoc, consumul de cauciuc polibutadienic poate varia între 0 și 10 kg.

Consumurile specifice de utilități pe tona de polistiren de uz general sau rezistent la șoc sînt următoarele:

— combustibil net, kcal 100 000
— energie electrică, kWh 135
— apă de răcire, m^3 30

Procedeul descris nu implică consum de abur. El este aplicat industrial în două instalații, care sînt în funcțiune în Franța.

c. Procedeul Cosden

Acest procedeu permite, prin polimerizarea continuă în masă a stirenului, obținerea polistirenului de uz general, precum și a celor de rezistență mare și medie la șoc, aceste ultime două tipuri realizîndu-se și cu adaos de cauciuc polibutadienic.

Procedeul constă din polimerizarea stirenului sau a unui amestec de stiren-polibutadienă, în proces continuu, într-o serie de reactoare în care reacția este riguros controlată, prin temperatură și grad de polimerizare, pentru obținerea produsului final cu proprietățile dorite.

Monomerul proaspăt și cu solventul reciclat sînt supuse, mai întîi, unei filtrări și apoi sînt preîncălzite, înainte de a fi introduse în reactorul de prepolimerizare. Produsul de reacție rezultat din reactorul de prepolimerizare este pompat într-o serie de reactoare orizontale, cu curgere în bloc, echipate cu mari suprafețe de schimb de căldură, menite să preia căldura de reacție. Viteza de reacție este controlată cu ajutorul temperaturii. Procesul de polimerizare decurge în absența oricărui catalizator.

Polimerul lichid rezultat din reactoare este trimis la o instalație de volatilizare sub vid, în care are loc separarea de masa de polimer a stirenului nereacționat, a solventului și a altor compuși volatili. Cu ajutorul acestei instalații, se reduce conținutul în stiren al polistirenului, la sub 0,05%.

Polimerul topit, astfel preparat, este evacuat, sub formă de șuvițe, care, după trecerea printr-o baie de apă, sînt introduse într-o mașină echipată cu mai multe cuțite, pentru granulare. Granulele astfel obținute sînt uscate și ambalate.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de polistiren sînt următoarele:

Materii prime și utilități	Polistiren de uz general	Polistiren de mare rezistență la șoc
— stiren, kg	980	910
— cauciuc polibutadienic, kg	—	7
— ulei mineral, kg	3	3
— energie electrică, kWh	175	175
— combustibil, kcal	300 000	300 000
— apă de răcire, m	80	80

Procedeul descris nu implică consum de abur. El este aplicat industrial în 11 instalații în funcțiune sau în curs de construcție, cu o capacitate totală de producție ce depășește 350 000 t/an.

Dintre cele 3 procedee descrise, deși pentru primul nu au fost publicate consumurile de utilități, din punct de vedere energetic cel mai avantajos apare al doilea (pct. b).

59. *ALCOOLUL POLIVINILIC. PROCEDEUL HALCON*

Acest procedeu permite obținerea unei game largi de alcooli polivinilici din acetatul de vinil.

Procedeul conține două faze și anume obținerea poliacetatului de vinil, prin polimerizarea acetatului de vinil și hidroliza poliacetatului de vinil, la alcool polivinilic.

În prima fază, acetatul de vinil este polimerizat în prezența unui catalizator, fie în suspensie în apă, fie în soluție de metanol.

De obicei, polimerizarea acetatului de vinil în soluție se utilizează cînd se urmărește obținerea unui alcool polivinilic cu greutate moleculară mică pentru produsele cu greutate moleculară medie sau mare folosindu-se polimerizarea în suspensie. În toate cazurile, procedeul permite obținerea, în final, a unei game largi de alcooli polivinilici.

Pentru obținerea alcoolilor polivinilici cu greutate moleculară medie sau mare șlamul de poliacetat de vinil obținut prin polimerizare în suspensie trebuie răcit și uscat, înainte de a fi supus hidrolizei cu metanol, cu formare de alcool polivinilic și acetat de metil.

În reactorul de hidroliză, condițiile de lucru sînt riguros controlate, pentru obținerea de produse finite cu gradul de hidroliză dorit. De obicei, produsul rezultat are un grad de hidroliză de 88—99%. Cînd reacția este terminată, alcoolul polivinilic este uscat și trimis la instalațiile de ambalare.

Procedeul este foarte asemănător și în cazul preparării de alcooli polivinilic, cu greutate moleculară mică, cu excepția faptului că la polimerizarea acetatului de vinil, drept solvent se folosește metanolul. În acest caz, polimerul rezultat este supus hidrolizei, într-o instalație similară cu prima, dar mult mai simplă, datorită faptului că alcoolul polivinilic rezultat, avînd o masă moleculară mai mică, se vehiculează mult mai ușor.

În orice caz, procedeul permite o largă flexibilitate în instalație. El este în curs de aplicare pe scară industrială într-o singură instalație, în curs de construcție, în Mexic.

M.L.

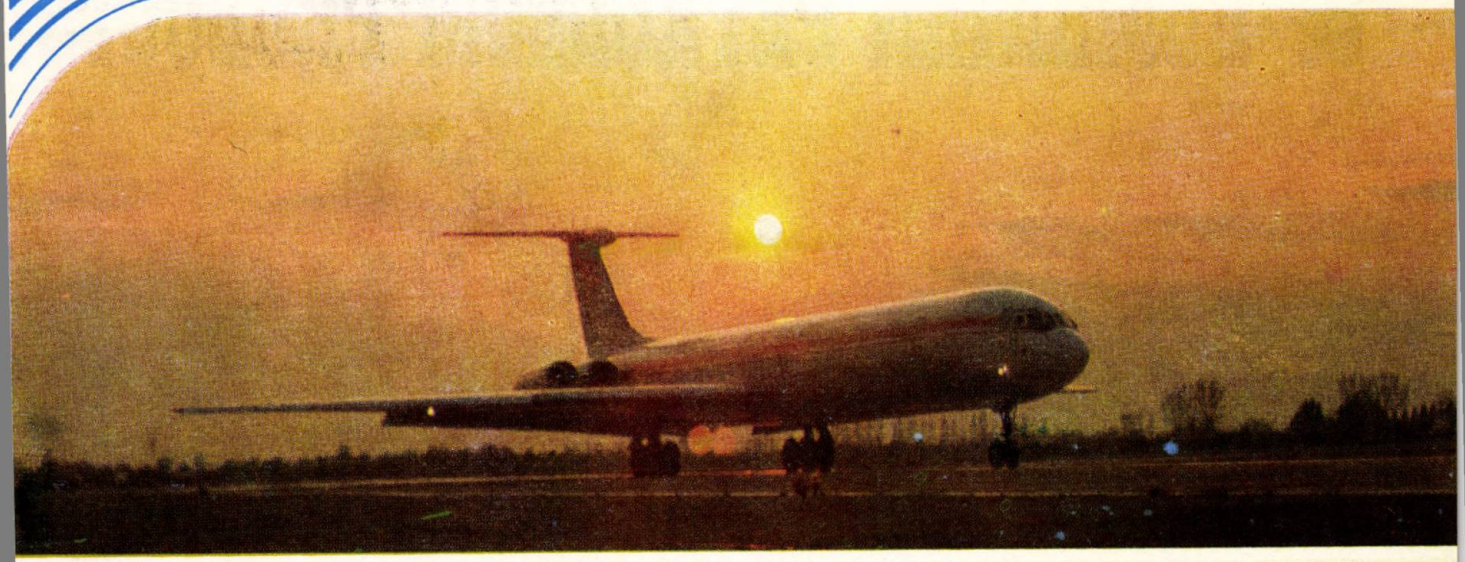
Continuare în nr. 9

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

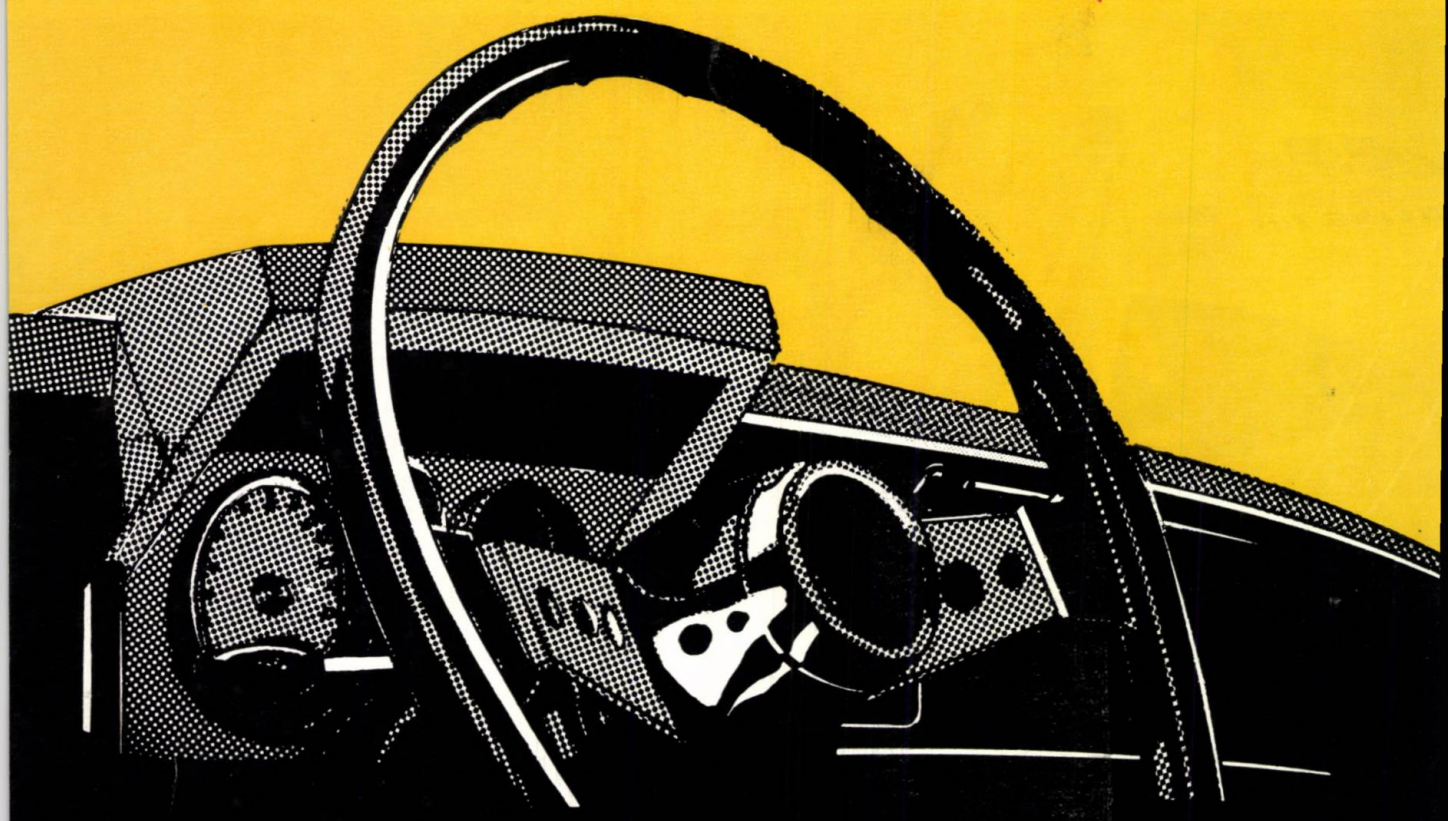


tarom — every day around the world !

ROMANIAN AIR TRANSPORT **tarom**

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPOR

Bucharest — Roma

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR REFINERIES AND
PETROCHEMISTRY
PLOIEȘTI – ROMANIA

PETROCHEMICAL WORKS
"SOLVENTUL"

TIMIȘOARA—ROMANIA

Producer and supplier of

- PLASTICIZERS AND AUXILIARIES

— Di-2-ethylhexyl phthalate, Ist, IInd and electrotechnical grades
— Dibutyl phthalate
— Di-2-ethylhexyl adipate
— Di-2-ethylhexyl sebacate
— Epoxidated soybean oil
— 2-Ethylhexyl epoxystearate
— Propylene glycol polyadipate

- INTERMEDIARIES FOR POLYURETANES

— Diethylene glycol and trimethylolpropane polyadipate
— Diethylene glycol polyadipate, treated and fireproof
— Diethylene glycol and glycerol polyadipate, treated

- ESTER SOLVENTS

— Ethyl acetate, technical grade
— *n*-Butyl acetate, technical grade

- MISCELLANEOUS PRODUCTS

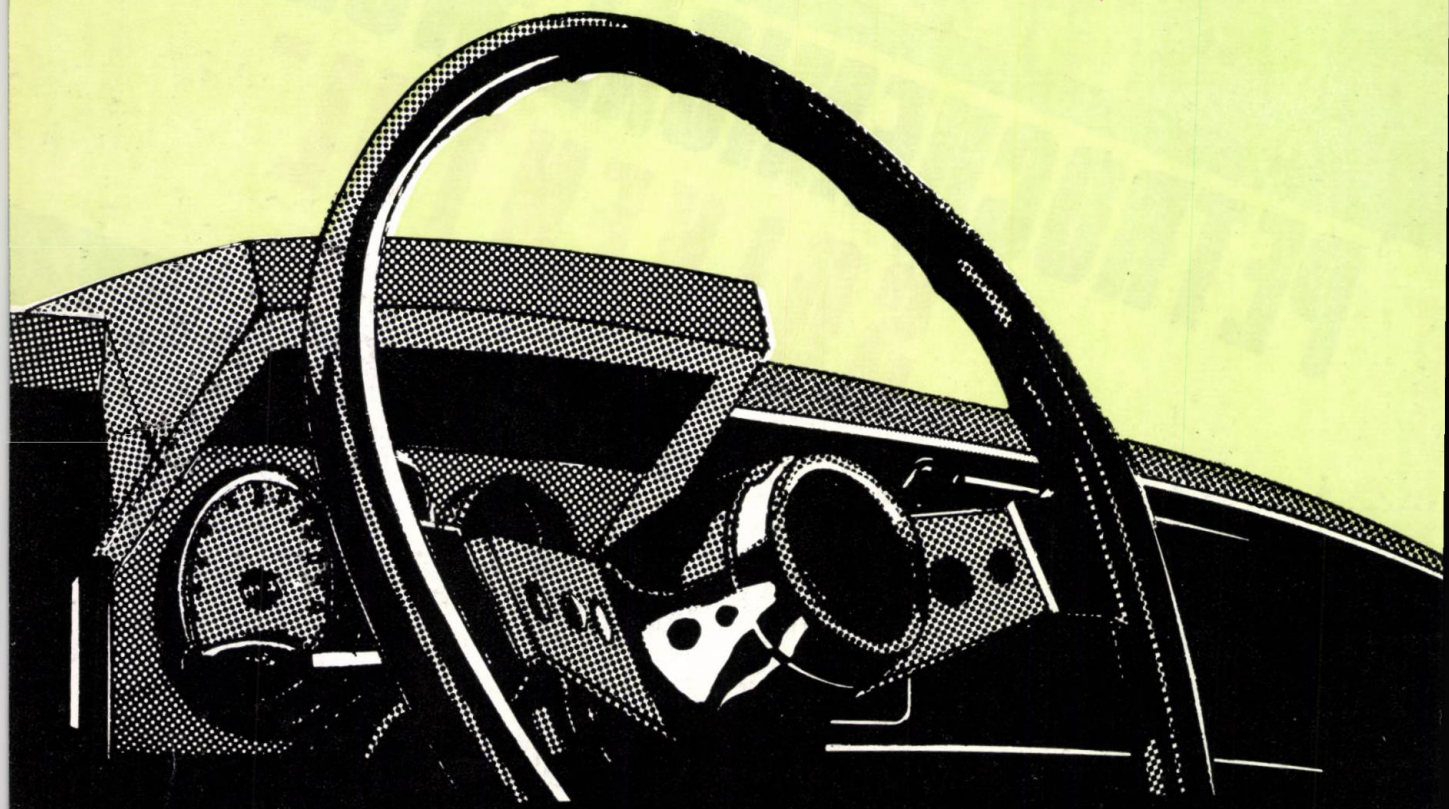
— High density polyethylene
— 2-Ethylhexanol
— I-Buthanol
— Acetic acid, purified and technical grades
— Retort charcoal

For further information regarding its products, "SOLVENTUL" is at your disposal.

PETROCHEMICAL WORKS
"SOLVENTUL"
TIMIȘOARA – ROMANIA
Code 1900, 25 GĂRII Str.
Telephone: 11851
Telex: 043259

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romani

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- şampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obţinut din larve de trîntori şi din conţinutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea şi menţinerea echilibrului metabolic al epidermei, influenţînd circulaţia sîngelui la nivelul stratului germinator, menţinerea apei necesare în ţesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor şi a proceselor de cheratinizare şi cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, Bucureşti
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, Bucureşti
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

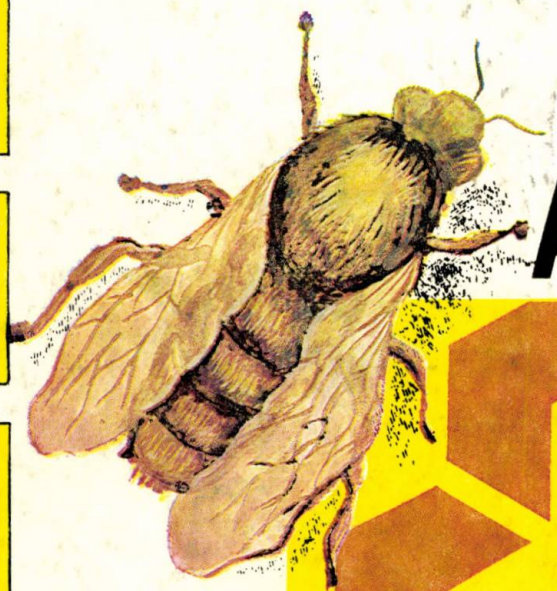
Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b

1984 JAN 12



APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

46

Veggészet

revista de chimie

R

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

septembrie 1983
vol. 34 pag. 773—868
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (9) 773—868 (1983)

REFERALVA

9

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- şampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obţinut din larve de trîntori şi din conţinutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea şi menţinerea echilibrului metabolic al epidermei, influenţînd circulaţia sîngelui la nivelul stratului germinator, menţinerea apei necesare în ţesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor şi a proceselor de cheratinizare şi cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, Bucureşti
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, Bucureşti
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Septembrie 1983
vol. 34 pag. 773—868
Chem. Abstr.:
RCBUAU 34 (9) 773—868 (1983)

9

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; GH. DINU; G. DEIXNER; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

* * * Vizitele de lucru ale tovarășului Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, în unități ale chimiei

H. PAVEN și V. DOBRESCU
Reologia compozitelor polimerice. V. Consecințele reologice ale aproximației Takayanagi — Kawai 777

S. OPREA, A. AZZOUZ și E. DUMITRIU
Disproporționarea catalitică a toluenului. Realizări și perspective 784

C. BUDEANU, T. IORGA și M. RUSAN
Sinteza și acțiunea antilevurică a unor derivați de la hidrazida acidului salicilic 791

M. IOVU și E. BĂDĂU
Diariltiometileteri 795

A. CECAL, C. CIOBANU și M. PALAMARU
Reținerea unor cationi pe polimeri poliesterici 802

P. MERCEA
Difuzinea H_2 și D_2 prin policlorură de vinil 806

G. IONESCU, F. MATEI și A. DUCA
Contribuții la studiul cinetic al reacției eterogene CN^- (soluție) $-O_3$ (gaz). I 810

C. GHEORGHIU, C. GURAN, F. ZĂLARU și R. MARTINIUC
Combinații complexe ale cromului (III) cu melamină 815

R. Z. TUDOSE și V. NICU
Transfer de masă cu reacție chimică necatalitică în sisteme solid-fluid III. Modelul eterogen 820

V. PAMFIL
Calculul pierderilor de presiune pentru lichide, gaze sau amestec bifazic, cu un minicalculator 824

D. TOLAN, F. POP, G. KALMUȚCHI și R. POPESCU
Determinarea din atmosferă a principalelor produse organice clorurate care apar la obținerea clorurii de alil 829

G. SEMENESCU
Coroziunea localizată în mediu clorurat. Morfologia ciupiturilor și factorii care o determină 832

V. BRÂNZOI și M. V. POPA
Coroziunea nichelului în soluție de $CH_3OH+HCl$ în prezența și absența unor inhibitori organici 841

Ș. TEODORESCU
Calculul dimensiunilor optim-economice ale aparatelor cilindrice 845

SCURTE COMUNICĂRI

C. POPA, R. STOICA, L. DUMITRU și M. NEDELCU
Sinteza unor ceruri de tip esteric 848

C. STOICESCU
Metode de preparare a vinilpiridinelor 850

Brevete 790, 814 ● Documentare 858 ● Noutăți pe meridiane 851 ● Recenzii 794, 801, 823, 828, 840

COPERTA: Combinatul petrochimic Solventul—Timișoara. Vedere parțială

CONTENTS

* * * Editorial

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheology of Polymeric Composites. V. Rheological Consequences of the Takayanagi-Kawai Approximation 777

S. OPREA, A. AZZOUZ, E. DUMITRIU

Catalytic Disproportionation of Toluene. Achievements and Trends 784

C. BUDEANU, T. IORGA, M. RUSAN

Synthesis and Antilevuric Action of Some Derivatives of the Salicylic Acid Hydrazide 791

M. IOVU, E. BĂDĂU

Diarylthiomethyleters 795

A. CECAL, C. CIOBANU, M. PALAMARU

Retention of Some Cationites on Polyesteric Polymers 802

P. MERCEA

Diffusion of H_2 and D_2 Through Vinyl Polychloride 806

G. IONESCU, F. MATEI, A. DUCA

Contributions to the Kinetic Study of the Heterogeneous Reaction CN^- (solution)—O_3 (gas). I 810

C. GHEORGHIU, C. GURAN, F. ZĂLARU, R. MARTINIUC

Complex Combinations of Chrome(III) with Melamine 815

R. Z. TUDOSE, V. NICU

Mass Transfer with Non-catalytical Chemical Reaction in Solid-fluid Systems. Heterogeneous Model. III 820

V. PAMFIL

Calculation of Pressure Drop in Liquids, Gases or Biphazic Mixtures by Means of a Minicomputer 824

D. TOLAN, F. POP, G. KALMUȚCHI, R. POPESCU

Determination in the Atmosphere of the Main Chlorinated Organic Products Resulting at the Manufacturing of Alyl Chloride 829

G. SEMENESCU

Localized Corrosion in Chlorinated Medium. Morphology of Pits and the Factors Determining It 832

V. BRÂNZOI, M. V. POPA

Nickel Corrosion in $CH_3OH+HCl$ Solution in the Presence and in the Absence of Some Organic Inhibitors 841

Ş. TEODORESCU

Calculus of the Economically Optimum Sizes of the Cylindrical Apparata 845

BRIEF REPORTS

C. POPA, R. STOICA, L. DUMITRU, M. NEDELCU

Synthesis of Some Esteric Type Waxes 848

C. STOICESCU

Vinylpiridines Preparation Method 850

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Petrochemical Plant Solventul-Timişoara. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

* * * Передовая статья

Х. ПАВЕН, В. ДОБРЕСКУ

Реология полимерных композитов. V. Реологические последствия приближения Такаянаги — Кавai 777

С. ОПРЯ, А. АДЗОУЗ, Е. ДУМИТРИУ

Каталитическое диспропорционирование толуола. Достижения и перспективы 784

К. БУДЯНУ, Т. ИОРГА, М. РУСАН

Синтез и антилевуринное действие некоторых производных гидразида салициловой кислоты 791

М. ИОВУ, Е. БЭДЭУ

Диарилтиометилэфиры 795

А. ЧЕКАЛ, К. ЧОБАНУ, М. ПАЛАМАРУ

Задержание некоторых катионов на полиэфирах 802

П. МЕРЧА

Диффузия H_2 и D_2 через поливинилхлорид 806

Г. ИОНЕСКУ, Ф. МАТЕЙ, А. ДУКА

Вклад в кинетическое изучение гетерогенной реакции CN^-/раствор/-O_3/газ/. I 810

К. ГЕОРГИУ, К. ГУРАН, Ф. ЗЭЛАРУ, Р. МАРТИНЮК

Комплексные соединения хрома(III) с меламином 815

Р. З. ТУДОСЕ, В. НИКУ

Массопередача с некаталитической химической реакцией в системах твердое тело-жидкость. Гетерогенная модель. III 820

В. ПАМФИЛ

Расчет потерь давления в жидкостях, газах или двухфазных смесях с помощью миникалькулятора 824

Д. ТОЛАН, Ф. ПОП, Г. КАЛЬМУЦКИ, Р. ПОПЕСКУ

Определение в атмосфере главных хлорированных органических соединений, образующихся при получении хлористого аллила 829

Г. СЕМЕНЕСКУ

Локализованная коррозия в хлорной среде. Морфология щипков и влияющие на нее факторы 832

В. БРЫНЗОЙ, М. В. ПОПА

Коррозия никеля в растворе $CH_3OH+HCl$ в присутствии и отсутствии органических ингибиторов 841

Ш. ТЕОДОРЕСКУ

Вклад в расчет экономически оптимальных размеров цилиндрических аппаратов 845

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. ПОПА, Р. СТОЙКА, Л. ДУМИТРУ, М. НЕДЕЛКУ

Синтез полиэфирных восков 848

К. СТОЙЧЕСКУ

Метод получения винилпиридинов 850

Жследуюие вступить в переписку с авторами могут обратиться по ОБщЛОщему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Нефтехимический комбинат-Солвентул-Тимишоара. Частични вит

INHALT

* * * Leitartikel

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rheologie der Polymerkompositen. V. Rheologische Auswirkungen der Takayanagi — Kawai Aproximation 777

S. OPREA, A. AZZOUZ, E. DUMITRIU

Kathalytische Disproportionierung des Toluols. Ergebnisse und Perspektive 784

C. BUDEANU, T. IORGA, M. RUSAN

Synthese und antilevurische Wirkung einiger Salicylsäurehydraziderivate 791

M. IOVU, E. BĂDĂU

Diarylthyomethylether 795

A. CECAL, C. CIOBANU, M. PALAMARU

Zurückhaltung einiger Kathione auf Polyestherpolymeren 802

P. MERCEA

H_2 und D_2 Diffusion durch Polyvinylchlorid 806

G. IONESCU, F. MATEI, A. DUCA

Beiträge zur kinetischen Untersuchung der heterogenen Reaktion CN^- (Lösung) — O_3(Gas). I 810

C. GHEORGHIU, C. GURAN, F. ZĂLARU, R. MARTINIUC

Komplexverbindungen des Chroms (III) mit Melamin 815

R. Z. TUDOSE, V. NICU

Massenübergang mit chemischer nichtkathalytischer Reaktion in Fest — Flüssigsystemen. Das heterogene Modell. III 820

V. PAMFIL

Berechnung der Druckverluste bei Flüssigkeiten, Gasen oder Zweiphasenmischungen mit Hilfe eines Minirechners 824

D. TOLAN, F. POP, G. KALMUȚCHI, R. POPESCU

Bestimmung der wichtigsten chlorierten organischen Produkte in der Luft, die bei der Herstellung des Alylchlorids entstehen 829

G. SEMENESCU

In chlorierten Medien lokalisierte Korrosion. Pitsmorphologie und die Faktoren, die sie bewirken 832

V. BRÂNZOI, M. V. POPA

Korrosion des Nickels in $CH_3OH+HCl$ —Lösung in der An- und Abwesenheit von organischen Hemmungsmitteln 841

Ş. TEODORESCU

Beiträge zur Berechnung der wirtschaftlich — optimalen Abmessungen der zylindrischen Apparate 845

KURZBERICHTE

C. POPA, R. STOICA, L. DUMITRU, M. NEDELCU

Synthese einiger Estherwachse 848

C. STOICESCU

Herstellungsverfahren von Vinylpyridinen 850

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, CP. 21—202, România

TITELBILD: Petrochemisches Kombinat Solventul-Timişoara. Teilansicht

SOMMAIRE

* * * Éditorial

H. PAVEN, V. DOBRESCU

Rhéologie des composites polymériques. V. Conséquences rhéologiques de l'approximation Takayanagi — Kawai 777

S. OPREA, A. AZZOUZ, E. DUMITRIU

Disproportion catalytique du toluène. Réalisations et perspectives 784

C. BUDEANU, T. IORGA, M. RUSAN

Synthèse et action antilevurique de quelques dérivés de l'hydrazide de l'acide salicylique 791

M. IOVU, E. BĂDĂU

Diarylthiométhyléthers 795

A. CECAL, C. CIOBANU, M. PALAMARU

Rétention de quelques cations sur polymères polyestériques 802

P. MERCEA

Diffusion de H_2 et D_2 par polychlorure de vinyle 806

G. IONESCU, F. MATEI, A. DUCA

Contributions à l'étude cinétique de la réaction hétérogène CN^- (solution) —O_3(gaz). I 810

C. GHEORGHIU, C. GURAN, F. ZĂLARU, R. MARTINIUC

Combinaisons complexes du chrome (III) à mélamine 815

R. Z. TUDOSE, V. NICU

Transfert de masse à réaction chimique non-catalytique en systèmes solide-fluide. III Modèle hétérogène. 820

V. PAMFIL

Calcul des pertes de pression pour liquides, gaz ou mélange biphasique, à l'aide d'un minicalculateur 824

D. TOLAN, F. POP, G. KALMUȚCHI, R. POPESCU

Détermination de l'atmosphère des principaux produits organiques chlorurés qui apparaissent à l'obtention du chlorure d'allyle 829

G. SEMENESCU

Corrosion localisée en milieu chloruré. Morphologie des piqûres et les facteurs déterminants 832

V. BRÂNZOI, M. V. POPA

Corrosion du nickel dans la solution de $CH_3OH+HCl$ en présence et en absence de quelques inhibiteurs organiques 841

Ş. TEODORESCU

Calcul des dimensions optimalement économiques des appareils cylindriques 845

BRÈVES COMMUNICATIONS

C. POPA, R. STOICA, L. DUMITRU, M. NEDELCU

Synthèse de quelques cires de type ésthérique 848

C. STOICESCU

Méthode de préparation des vinylepyridines 850

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

LA COUVERTURE: Le combinat pétrochimique Solventul-Timişoara. Vue partielle

actualitatea în chimie

Întrecerea socialistă în plină desfășurare

Potrivit rezultatelor centralizate și date publicității, situația întrecerii socialiste între unitățile aparținînd Ministerului Industriei Chimice pe primele 8 luni ale anului este următoarea: *în subramura chimie anorganică și îngrășăminte chimice*, locul I: Întreprinderea chimică Dudești, București; locul II: Combinatul de îngrășăminte chimice, Năvodari; locul III: Combinatul chimic, Făgăraș; *în subramura rafinării și petrochimie*, locul I: Întreprinderea Rafinăria, Brașov; locul II: Combinatul petrochimic, Pitești; locul III: Întreprinderea Rafinăria, Ploiești; *în subramura prelucrarea cauciucului și materialelor plastice*, locul I: Întreprinderea de anvelope „Victoria", Florești; locul II: Întreprinderea de anvelope „Danubiana", București; locul III: Întreprinderea de articole tehnice din cauciuc, Brașov; *în subramura fibre și fire artificiale*, locul I: Combinatul de fibre sintetice, Săvinești, locul II: Combinatul de fibre sintetice, Cîmpulung; *în industria de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri*, locul I: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj", București; locul II: Întreprinderea de bioproteine, Curtea de Argeș; locul III: Întreprinderea de medicamente, București; *în industria metalelor neferoase și rare*, locul I: Întreprinderea de aluminiu, Slatina; locul II: Întreprinderea metalurgică „Neferal", București; locul III: Întreprinderea metalurgică de metale neferoase, Copșa Mică; *în întrecerea dintre centralele industriale*, locul I: Centrala de utilaje și piese de schimb pentru industria chimică, București; locul II: Centrala industrială de metale neferoase și rare, București; locul III: Centrala industrială de rafinării și petrochimie, Ploiești.

Creșterea competitivității produselor — preocupare centrală

Combinatul petrochimic, Borzești se numără printre unitățile chimiei care își realizează cu regularitate, lună de lună, sarcinile de plan la export. Semnificativ în acest sens este faptul că, aici, în perioada care a trecut de la începutul anului, au fost onorate toate contractele încheiate cu parteneri de peste hotare, livrîndu-se în plus mărfuri în valoare de peste 4,5 mil. lei. Preocuparea pentru îmbunătățirea continuă a calității este un însoțitor permanent al activității cotidiene. Ca exemplu, se poate menționa dezvoltarea exportului de acid monocloracetic și de alchilamine la exigențele calitative impuse de partenerul extern.

O altă explicație a realizării și depășirii planului la export al Combinatului rezidă în capacitatea colectivului de a se adapta din mers la cerințele partenerului extern. S-au realizat recepturi noi de sortimente la cererea partenerului, ca exemplu, cauciuc CAROM 1712; aplicarea rapidă a noilor recepturi de fabricație a permis realizarea comenzilor în numai două luni.

Inițiative valoroase

La Combinatul chimic, Tîrnăveni s-a realizat „în premieră pe țară" o instalație-pilot de recuperare înaintată a bariului din materialul epuizat în prima fabricație. Eficiența: diminuarea costurilor de fabricație cu peste 4,6 mil. lei/an și creșterea productivității muncii cu 507 lei pe fiecare lucrător. Se adaugă — recuperarea bariului, un material scump, necesar la fabricarea antidăunătorilor și a altor compuși anorganici.

Economii de materiale — eficiență ridicată

La Combinatul de îngrășăminte chimice din Bacău a fost realizată o mașină semiautomată pentru croit și tăiat grătarele din polipropilenă, folosite la filtrul cu cupe basculante. Utilizarea acesteia duce la realizarea unor economii anuale de propilenă în valoare de peste 1 mil. lei. Datorită eficienței ei ridicate, mașina a fost introdusă în circuitul productiv al tuturor fabricilor de acid sulfuric din țară.

Simpozionul internațional „Toxicitatea medicamentului"

Sub egida și în organizarea Centralei industriale de medicamente, în zilele de 1—2 septembrie a.c. s-au desfășurat la Cluj-Napoca lucrările celui de-al VI-lea simpozion internațional „Toxicitatea medicamentului". Pe agenda reuniunii au fost înscrise peste 70 de lucrări conținînd probleme actuale pe care le ridică asigurarea conjugată, în practica medicală, a unor medicamente cu toxicitate cît mai redusă pentru organismul uman, precum și aspecte ale combaterii abuzului de medicamente. Cu acest prilej, specialiștii români au prezentat 32 de lucrări, evidențiind activitatea complexă de cercetare, elaborare, experimentare clinică, producere și utilizare a medicamentelor în țara noastră, succesele obținute pe acest tărîm important al apărării sănătății populației, și au realizat un util schimb de experiență cu specialiștii de peste hotare, prezenți la reuniune.

De un deosebit interes s-au bucurat comunicările privind folosirea pe scară tot mai largă a produsului hepatoprotector românesc — Trofopar, prezentate de autoarea medicamentului, dr. Magdalena Timar, precum și de către o serie de specialiști de la clinici din țară.

Cu același prilej a fost prezentat în premieră absolută filmul științific color „O nouă cale în terapia ficatului — Trofopar", mărturie elocventă a valorii și eficienței acestui medicament original românesc produs la „Biofarm".

Prezențe peste hotare

Septembrie, lună de vîrf a manifestărilor expoziționale internaționale, a consemnat și în acest an prezențe prestigioase ale chimiei românești. La Leipzig, Damasc, Salonic și Teheran exponatele industriei noastre chimice s-au bucurat de un deosebit succes. Oficialitățile, specialiștii, oamenii de afaceri ca și numerosul public vizitator au apreciat calitatea, diversitatea și modul de prezentare a produselor etalate în standuri.

Vizitele de lucru ale tovarășului Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu în unități ale chimiei

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, au efectuat în lunile august și septembrie vizite de lucru în unități ale chimiei.

Vizitele de lucru în unități industriale, economice, agricole, științifice etc. se înscriu pe linia repetatelor întîlniri ale secretarului general al partidului cu oamenii muncii, ele prilejuind atît evidențierea rezultatelor obținute, cît, mai ales, stabilirea căilor și metodelor menite să asigure realizarea exemplară a sarcinilor de plan pe acest an și pe întregul cincinal, astfel încît, printr-o eficientă valorificare a resurselor de care dispun, acestea să-și aducă o contribuție tot mai mare la înflorirea economico-socială a patriei.

În timpul vizitelor de lucru începute la sfîrșitul lunii august, în județul Tulcea, și continuate în septembrie, în județele Mureș și Cluj, muncitorii, specialiștii, ceilalți oameni ai muncii au dat o înaltă apreciere îndrumărilor și orientărilor prețioase formulate de tovarășul Nicolae Ceaușescu, exprimîndu-și deplina convingere că ele vor constitui un nou și puternic imbold pentru mobilizarea și mai largă a colectivelor în îndeplinirea sarcinilor actualului cincinal, pentru creșterea potențialului economic al acestora. Semnificativ este faptul că o seamă de unități vizitate au apărut pe harta economică a țării în perioada ultimilor 18 ani, de cînd în fruntea partidului și statului se află tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Tulcea, 26 august

Primul obiectiv vizitat a fost Întreprinderea de Alumină situată pe platforma industrială din Tulcea.

În întîmpinarea tovarășului Nicolae Ceaușescu au venit Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, Iustin Dimitriu, director general al Centralei de Metale Neferoase și Rare, membrii conducerii unității.

Dialogul secretarului general al partidului cu oamenii muncii de la Întreprinderea de Alumină a avut loc în fața unei machete care marchează etapele de punere în funcțiune și dezvoltare a unității, pînă la capacitatea actuală. Directorul întreprinderii, Aurel Urcan, a informat că, în spiritul indicațiilor date de secretarul general al partidului cu prilejul precedentei vizite, la dezvoltarea întreprinderii s-a avut în vedere folosirea rațională a spațiilor de producție. Aceasta a permis ca dinamica producției să fie în continuă creștere, asigurîndu-se toate condițiile pentru atingerea capacității proiectate. În acest sens sînt de relevat unele măsuri luate la nivelul întreprinderii pentru modernizarea instalației de prelucrare a bauxitelor inferioare, precum și principalele lucrări de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică aflate în atenția permanentă a acestui colectiv.

Se evidențiază preocupările pentru reducerea continuă a consumului de combustibil, energie electrică, materii prime și auxiliare.

În timpul vizitei de lucru la Combinatul Chimic Tîrnăveni

Examinînd rezultatele înregistrate, tovarășul Nicolae Ceaușescu a cerut conducerii întreprinderii să treacă la aplicarea urgentă a măsurilor de recuperare a căldurii rezultate în procesul tehnologic și de valorificare a tuturor subproduselor obținute în procesul de prelucrare a bauxitei.

Secretarul general al partidului a cerut, de asemenea, ca actuala centrală termică a întreprinderii, care funcționează pe păcură, să fie trecută, în termenul cel mai scurt, pe cărbune, prin construirea unor agregate modernizate, în așa fel încît să fie asigurată continuitatea procesului de producție.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat mai multe instalații ale întreprinderii, unde au fost date explicații în legătură cu modul de funcționare a agregatelor și asigurarea asistenței tehnice, cu măsurile întreprinse pentru sporirea eficienței întregii activități, întărirea răspunderii în muncă a tuturor lucrătorilor.

Județul Mureș, 12—13 septembrie

După ce, în aceeași zi, tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, au vizitat o serie de unități industriale din orașul Sighișoara, dialogul de lucru a continuat la Combinatul Chimic din Tîrnăveni unde au fost întîmpinați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice.

În fața unui panou înfățișînd realizările de pînă acum, precum și perspectivele de dezvoltare pînă în 1985, directorul general al combinatului, Ion Boitan, a informat că indicațiile date cu prilejul vizitei anterioare au fost îndeplinite. O sarcină prioritară trasată de tovarășul Nicolae Ceaușescu — captarea și utilizarea energiilor secundare — și-a dovedit cu prisosință efectele economice. Astfel, dintr-un total de peste 68 000 t combustibil convențional inventariate ca resurse secundare folosibile, la ora actuală, prin închiderea unui cuptor de carbid și recuperarea integrală a căldurii emanate, se recuperează aproape două treimi. O altă importantă cantitate de energie se va recupera, începînd de la sfîrșitul lunii septembrie, urmînd ca, spre sfîrșitul cincinalului, echivalentul a circa 22 000 t combustibil convențional să fie pus la dispoziția proceselor tehnologice prin recuperarea căldurii din topitura de carbid, care părăsește cuptorul la temperaturi de 1 800°C. Este un procedeu economic de mare importanță, la finalizarea căruia specialiștii întreprinderii colaborează cu cei din institutele de cercetare de profil și care se pretează la o largă generalizare în industrie.

În timpul vizitei la cuptorul de carbid nr. 5, a cărui machetă a fost prezentată la intrarea în combinat, secretarul general al partidului a recomandat grăbirea studiilor pentru utilizarea sursei de energie degajată de carbidul fluid, indicînd, în același timp, ca relațiile cu institutele de cercetări și proiectări să fie intensificate. Directorul întreprinderii a precizat că, în urma indicațiilor primite de a dezvolta capacitatea de producție a combinatului prin utilizarea rațională a spațiilor existente, fără să se recurgă la terenuri agricole, a fost construită și pusă în funcțiune o fabrică de bicromat de sodiu și se află în stadiu de probe tehnologice prima fabrică de acid fluorhidric din țară. Respectîndu-se cu strictețe indicația folosirii cu maximă eficiență a fiecărui metru pătrat de pămînt, specialiștii combinatului au stabilit zonele propice construirii unei instalații de sulfură de sodiu, a uneia de freon-teflon și prelucrare teflon și a alteia pentru producerea sulfului insolubil în sulfură de carbon, instalații aflate acum în fază de proiectare.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a interesat de sporul de producție ce se va realiza în urma finalizării acestor capacități și de volumul de investiții ce va fi necesar. S-a arătat că, în 1984, producția-marfă va spori cu 400 mil. lei și cu încă 200 mil. în 1985. Secretarul general al partidului a apreciat că este necesar să se sporească coeficientul de utilizare a materiilor prime și a indicat să se valorifice cu maximă eficiență capacitățile disponibile în sectorul fabricației de carbid, pentru a se realiza siliciu metalic, materie primă necesară dezvoltării industriei electronice.

Pe platforma industrială a orașului Luduș a fost vizitată Întreprinderea chimică, profilată pentru fabricarea de anvelope și camere pentru biciclete și pe reșaparea anvelopelor uzate. Aici se mai produc diferite articole tehnice din cauciuc și piese de schimb și utilaje tehnologice pentru industria chimică. Tovarășul Nicolae Ceaușescu a fost informat de către Ioan Borda, directorul întreprinderii, despre perspectivele de dezvoltare a unității. S-a raportat că oamenii muncii au îndeplinit și depășit prevederile de plan pe 8 luni atît la producția-marfă și netă, cît și la productivitatea muncii și beneficii, reducînd, totodată cheltuielile de producție.

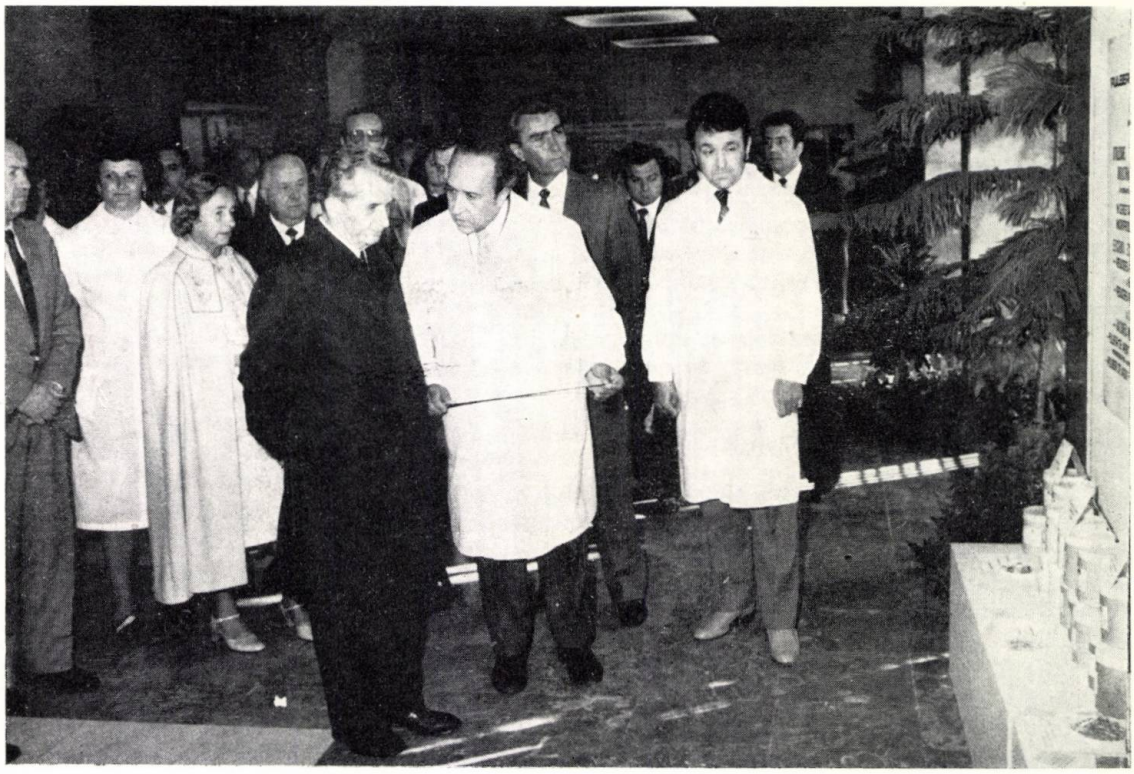
Ministrul industriei chimice, conducerea centralei industriale de profil au informat pe tovarășul Nicolae Ceaușescu despre acțiunile întreprinse pentru traducerea în practică a indicațiilor date privind recondiționarea anvelopelor uzate. În prezent, în cadrul industriei chimice lucrează în acest scop 6 unități care dau din nou în folosință anual aproape 500 000 anvelope, urmînd ca pînă la sfîrșitul acestui cincinal numărul anvelopelor reșapate să ajungă la 1 milion.

Pe parcursul vizitei, în principalele hale ale întreprinderii au fost prezentate diferite produse realizate de colectivul unității, preocupările pentru îmbunătățirea continuă a calității anvelopelor și a celorlalte sortimente ce se fabrică aici. La instalația de reșapare, tovarășul Nicolae Ceaușescu a urmărit fluxul procesului tehnologic și a apreciat calitatea anvelopelor redate circulației.

Au reținut atenția, de asemenea, o serie de realizări obținute în domeniul asimilării în producție de matrițe, scule și dispozitive, îndeosebi pentru unitatea de reșapare a anvelopelor.

Vizita de lucru a secretarului general al partidului a continuat la Combinatul „Azomureș" — cea mai mare unitate industrială a județului.

Sosirea tovarășului Nicolae Ceaușescu, a tovarășei Elena Ceaușescu în această reprezentativă unitate a industriei noastre chimice a fost salutată cu deosebită dragoste și satisfacție de numeroși muncitori, ingineri, tehnicieni. Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au fost întîmpinați cu deosebit respect de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice, de membri ai conducerii centralei de profil, ai combinatului.



Vizita de lucru la Institutul de Chimie Cluj-Napoca

În centrul dialogului secretarului general al partidului cu chimiștii, cu conducerea ministerului și centralei de resort au stat probleme de deosebită importanță și actualitate: stabilirea măsurilor și a căilor de creștere, în continuare, a eficienței întregii activități a combinatului, de realizare și depășire a producției pentru export, de scădere a consumului de materii prime, și îndeosebi a celor energetice.

Muncind cu dăruire, transpunînd zi de zi în practică indicațiile și recomandările secretarului general al partidului, chimiștii din Tg. Mureș au obținut rezultate notabile. Dorel Popa, directorul combinatului a arătat că planul la producția fizică și netă, la productivitatea muncii și la export, la alți indicatori a fost îndeplinit și depășit, fiind asigurate toate condițiile pentru ca unitatea să-și onoreze în mod exemplar sarcinile pe întregul an.

Au fost prezentate măsurile și metodele folosite de chimiștii de aici în vederea diminuării continue a consumurilor de energie și combustibil, problemă de o importanță deosebită pentru o unitate mare consumatoare de materii prime. O serie de date și cifre au pus în evidență rezultatele obținute în această direcție, posibilitățile de reducere în continuare a consumurilor. În cadrul unei expoziții au fost înfățișate o serie de produse de bază realizate, între care o gamă largă de îngrășăminte chimice. Tot aici a fost ilustrată activitatea creatoare a specialiștilor unității în domeniul asimilării unor piese și subansamble, unele de mare complexitate, necesare atît combinatului, cît și altor unități similare din țară, realizări care au condus la eliminarea importurilor.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a apreciat rezultatele obținute, cerînd, totodată, să se acționeze în continuare pe linia asimilării de noi produse.

În incinta combinatului a fost prezentată apoi o instalație-pilot pentru fabricarea de izobutiliden diuree, produs folosit în scopul ridicării valorii nutritive a furajelor, apreciat de lucrătorii din zootehnie. Instalația — unică în țară — reprezintă rodul colaborării dintre specialiștii combinatului și cei de la Institutul de Cercetări Chimice București. Secretarul general al partidului a recomandat ministerului industriei chimice să ia măsuri pentru construirea unor asemenea instalații și în cadrul altor combinate chimice. Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a menționat că trebuie să se realizeze, în țară, cu forțe proprii, materiile prime necesare fabricării izobutiliden diureei, iar specialiștilor combinatului le-a recomandat să stabilească soluții pentru recuperarea tuturor formelor de energie.

Secretarul general al partidului a cerut să se diversifice în continuare gama îngrășămintelor chimice, necesare atît pentru nevoile agriculturii noastre, cît și pentru creșterea exportului cu aceste produse.

În aceeași zi, înalții oaspeți au vizitat moderna Fabrică de produse fotosensibile — unitate aparținînd Combinatului „Azomureș", singura cu acest profil din țară.

În cadrul unei expoziții au fost prezentate produsele asimilate și introduse în fabricație în cei aproape 2 ani care au trecut de la intrarea în funcțiune a fabricii. S-a menționat că în prezent se realizează integral necesarul de filme industriale, medicale, pentru industria poligrafică. Se produce, de asemenea, hîrtie foto color în 4 sortimente, precum și hîrtie alb-negru într-o gamă largă de dimensiuni și tipuri.

Conducerea combinatului și a unității subliniază că la asimilarea tehnologiilor și a fabricației produselor fotosensibile au primit un sprijin substanțial din partea unităților componente ale Institutului Central de Chimie, a altor colective de cercetare.

Tovarășului Nicolae Ceaușescu, tovarășei Elena Ceaușescu li s-a prezentat, de asemenea, programul de cercetare pe acest an și pe întregul cincinal privind asimilarea în fabricație a noi produse fotosensibile și materii prime pentru fabricarea și prelucrarea

acestora. S-a precizat că, pînă la finele anului, va fi dată în folosință o nouă și modernă capacitate, ceea ce va contribui la eliminarea unor însemnate importuri de materii prime.

Au fost vizitate apoi unele secții ale fabricii, dotate cu instalații și aparatură de înalt nivel tehnic, care asigură condiții de muncă dintre cele mai bune, precum și realizarea unor produse de bună calitate.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu, tovarășa Elena Ceaușescu au subliniat necesitatea amplificării propriilor eforturi, a colaborării cu specialiști din unități de cercetare și dezvoltare tehnologică în vederea grăbirii asimilării în țară de noi materiale și reactivi, de noi produse fotosensibile.

Cluj-Napoca, 15 septembrie

Timp de două zile secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, s-au întreținut într-un fructuos dialog de lucru cu muncitori, specialiști, cercetători din institute renumite, profesori universitari din acest oraș.

Printre obiectivele vizitate s-a aflat și Institutul de Chimie, prestigios centru științific, unitate de cercetare și producție cu importante contribuții la permanenta ascensiune a chimiei românești.

Tovarășul Nicolae Ceaușescu și tovarășa Elena Ceaușescu au fost întîmpinați de Gheorghe Caranfil, ministrul industriei chimice. Pantelimon Găvănescu, prim-secretar al C.C. al U.T.C., Poliana Cristescu, președintele Consiliului Național al Organizației Pionierilor, de membri ai conducerii ICECHIM și ai unității-gazdă.

Gheorghe Marcu, directorul Institutului de Chimie, a prezentat prin intermediul unei sugestive expoziții, al unor reprezentative grafice și panouri, realizările acestui colectiv. Chimiștii clujeni au raportat cu satisfacție că rezultatele obținute sînt urmarea aplicării întocmai a indicațiilor și recomandărilor pe care secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, și tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu le-au formulat cu ocazia precedentei vizite în institut. S-a arătat că aceste succese, își au izvorul în sprijinul neprecupețit pe care conducerea partidului și statului nostru îl acordă dezvoltării științei românești.

Au fost adresate calde mulțumiri tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, care are o contribuție decisivă la fundamentarea și transpunerea în viață a unor ample programe științifice în domeniul chimiei, pentru orientarea cercetării spre rezolvarea importantelor probleme cu largi implicații în dezvoltarea economiei naționale.

În continuare s-au vizitat mai multe laboratoare ale institutului, cum sînt cele de senzori electrochimici, de proiectare și construcție a aparaturii de specialitate. O vie impresie au lăsat realizările legate de producerea feromonilor — substanțe destinate combaterii dăunătorilor culturilor agricole — biostimulatorilor, a aromelor sintetice pentru industria alimentară și cosmetică. Au fost apreciate tehnologiile de producere a pulberilor și pastelor destinate metalizării, pigmenții anorganici pentru sticlă și ceramică, tehnologia de metalizare a maselor plastice.

Deosebit de semnificative sînt rezultatele pe linia integrării învățămîntului cu cercetarea și producția. În acest sens au fost prezentate instalațiile-pilot, care asigură institutului materializarea cercetărilor, verificarea noilor tehnologii elaborate, cît și dezvoltarea producției industriale proprii. Demn de remarcat este faptul că majoritatea temelor de cercetare de la Facultatea de Tehnologie Chimică din acest puternic centru universitar sînt integrate în cadrul lucrărilor institutului, că în perioada 1975—1983 producția proprie a crescut de peste 8 ori, iar numărul de sortimente de la 5 la 72.

Secretarul general al partidului a cerut să se acționeze în continuare pentru perfecționarea tehnologiilor, pentru extinderea propriilor capacități de producție industrială. În acest sens a fost relevată atenția deosebită ce trebuie acordată obținerii de produse chimice pentru agricultură, în volum și sortimente mai mari, extinderii producției de aparatură de laborator și de control pentru acoperirea solicitărilor economiei naționale, pe această bază urmînd să se realizeze însemnate economii valutare.

Interesîndu-se îndeaproape de activitatea institutului, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a recomandat specialiștilor să aprofundeze cercetările într-o serie de domenii importante, cum ar fi cel al producerii pulberilor și pigmenților.

Angajîndu-se să transpună în practică, cu operativitate, indicațiile și recomandările primite, colectivul institutului a exprimat, încă o dată, cele mai vii mulțumiri pentru vizită, recunoștința fierbinte pentru minunatele condiții de muncă și de viață de care se bucură.

Adresîndu-se celor prezenți, tovarășul Nicolae Ceaușescu a spus:

„Dragi tovarăși,

Ne-a făcut o deosebită plăcere să constatăm rezultatele bune obținute în Institutul de Chimie, organizarea cercetării pe baze noi și dezvoltarea micropiloților și piloților, ceea ce asigură și o producție importantă.

Aș dori să adresez felicitări tuturor cercetătorilor și oamenilor muncii din institut pentru aceste rezultate, dar, totodată, și urarea de a concentra forțele pentru soluționarea mai rapidă a unor probleme foarte importante pentru economia națională.

Aveți o capacitate bună, aveți, în primul rînd, buni cercetători, dar aveți și o bază tehnico-materială bună și trebuie unite toate forțele, și din cercetare, și din învățămînt, pentru ca și Institutul de Chimie din Cluj să-și aducă o contribuție mai importantă la soluționarea problemelor din domeniul chimiei și din alte sectoare ale activității noastre.

Încă o dată, vă adresez felicitări și urarea de succese tot mai mari, multă sănătate și multă fericire".

Întreaga vizită a tovarășului Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu, a constituit pentru chimiștii de la institutul de specialitate din Cluj-Napoca un minunat prilej de a beneficia de orientări și indicații de o inestimabilă valoare pentru activitatea lor viitoare.

HORIA PAVEN
VIORICA DOBRESCU

Reologia compozitelor polimerice.

V. Consecințele reologice ale aproximației Takayanagi-Kawai

C.Z. 678.01.532.125

Succesele importante obținute în ultimele două decenii în studiul proprietăților de deformabilitate ale compozitelor polimerice sînt strîns legate de utilizarea cu succes a modelării mecanice, aproximația Takayanagi- Kawai constituind în acest sens un exemplu tipic. În lucrare se deduc legile de amestec Takayanagi-Kawai pentru modulul de viscoelasticitate, folosind metoda ecuațiilor reologice, fără a se mai recurge la principiul de corespondență elasticitate-viscoelasticitate. Sînt prezentate consecințele generale ale utilizării acestei metode și se exemplifică prin cîteva cazuri particulare, pe baza modelelor reologice Hooke, Kelvin-Voigt și Zener, efectul reologic compozit-componenți.

The important results obtained during the last two decades in the study of deformational properties of polymeric composites are intimately connected with the successful utilization of the method of mechanical modelling, the example of Takayanagi-Kawai model being a typical illustration of this trend. In this paper the Takayanagi-Kawai mixture rules for viscoelastic moduli are obtained using the method of rheological equations, avoiding the well-known elasticity-viscoelasticity correspondence principle. General rheological consequences are presented and interesting particular cases for some well defined rheological models, e.g. Hooke, Kelvin-Voigt and Zener, are discussed, in order to provide a better understanding of composite-component rheological effect.

Важные успехи получнные за последние два десятилетия в области исследования деформационных свойств полимерных композитов тесно связано с успешным применением метода механического моделирования. Аппроксимация Такаянаги-Кавай представляет типичный пример в этом отношении.
В этой работе, на основе метода реологических уравнении, получены соотношения Такаянаги-Кавай для вязкоупругих модулей, без употребления принципа соответсвия упругость-вязкоупругость.
Даются реологические следствия применения этого метода и анализируются интересные примеры для хорошо известных реологических моделей-Гук, Келвин-Фойгт и Зенер—в целях лучшего понимания реологического эффекта композит-компонент.

Particularitățile comportării mecanice a compozitelor polimerice determină atît abordarea globală a multiplelor aspecte chimice și fizice legate de dependența proprietăți-structură [1, 2] cît și introducerea și utilizarea unor concepte reologice specifice [3—5]. Acest ultim aspect prezintă o importanță aparte pentru că permite evitarea utilizării automate a principiului de corespondență elasticitate-vîscoelasticitate, a cărui aplicare în cazul materialelor compozite a determinat omiterea unor efecte importante.

Spre deosebire de aceasta, utilizarea metodei operatorilor reologici conduce nu numai la evidențierea efectelor reologice compozit-componenți și de anizotropie, ambele de tip cantitativ sau calitativ, dar oferă și o cale simplă și rațională de modelare și interpretare a dependenței proprietăților compozitului de proprietățile componenților. În plus, utilizarea metodei operatorilor reologici oferă și o demonstrație convingătoare a valabilității principiului de corespondență, care stă la baza diferitelor „legi de amestec" cunoscute.

Folosirea frecventă în literatura de specialitate consacrată diferitelor tipuri de compozite polimerice a aproximației T a k a y a n a g i-K a w a i (T a-K a), [6—8] pentru modelarea proprietăților mecanice de deformabilitate, în cazul comportării liniar vîscoelastice, constituie un motiv important pentru completarea acestor cercetări cu o analiză sistematică a consecințelor reologice a schemei de modelare corespunzătoare.

Dr. fiz. HORIA PAVEN, Institutul de cercetări chimice — București, Centrul de cercetări pentru materiale plastice.
Dr. ing. VIORICA DOBRESCU, ICECHIM — București.

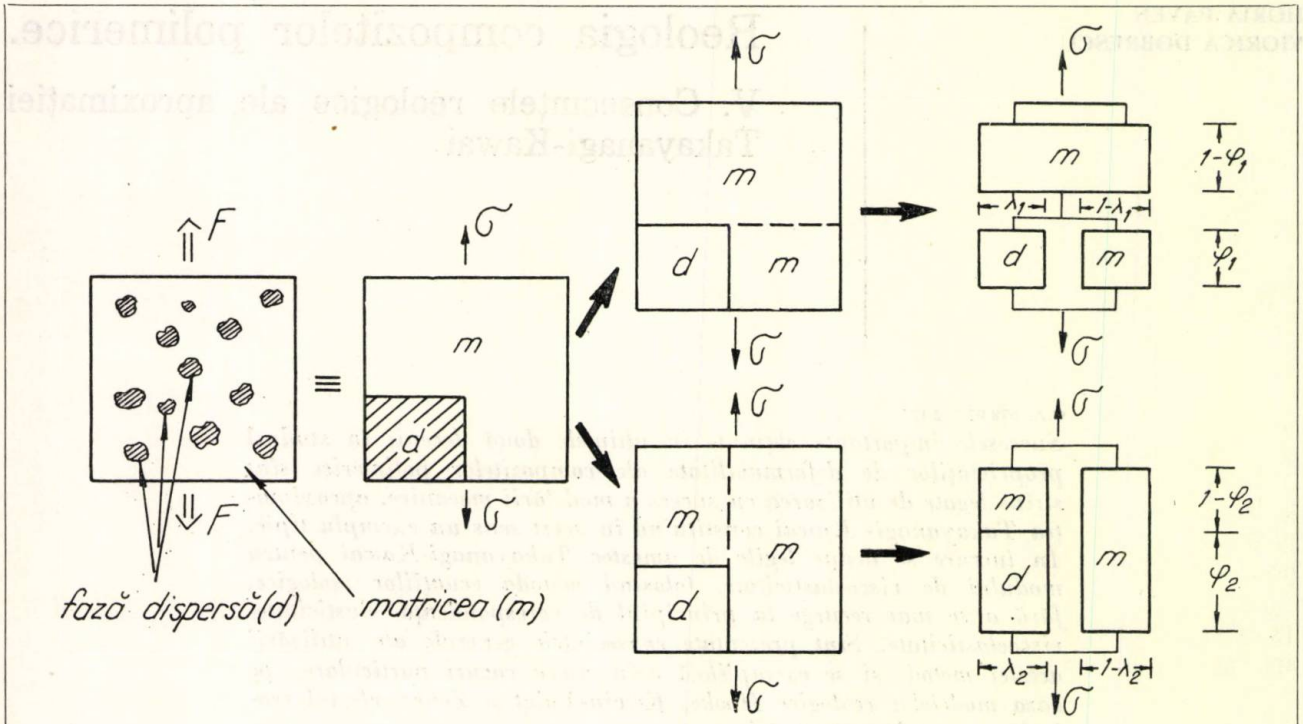


Fig. 1. Modelul Takayanagi — Kawai (variantele *I* (λ_1,φ_1) și *II* (λ_2,φ_2)).

Pe această cale se realizează nu numai o aplicare interesantă și utilă a metodei operatorilor reologici la o problemă importantă din cadrul mecanicii compozitelor polimerice dar, mai ales se pun în evidență modalitățile specifice de manifestare a efectelor reologice în compozitele reale.

1. Aproximația Takayanagi-Kawai

După cum se știe, aproximația Takayanagi-Kawai a fost propusă pentru exprimarea proprietăților vîscoelastice ale compozitelor polimerice în funcție de proprietățile corespunzătoare ale componenților și de compoziție.

În cazul în care modulul de vîscoelasticitate se exprimă în reprezentarea frecvență (ω)-temperatură (T), se obține modulul de elasticitate complex, situație analizată de T a k a y a n a g i și colaboratorii [6, 7, 9, 10, 12, 13, 22], iar în cazul în care modulul de vîscoelasticitate se exprimă în reprezentarea timp (t)-temperatură (T), situație analizată de K a w a i și colaboratorii [8, 11], rezultă modulul de fluaj sau modulul de relaxare.

În principiu, aproximația Ta-Ka se bazează pe observația că, în cazul componenților cu comportare liniar elastică, pentru modulul de elasticitate al compozitului rezultă două valori extreme — limita superioară corespunzînd aproximației Voigt (aproximația deformării uniforme) — iar limita inferioară aproximației Reuss (aproximația tensionării uniforme). Pentru obținerea unor valori cuprinse între cele două limite extreme menționate, valori observate experimental, în aproximația Ta-Ka s-a propus realizarea unei combinații specifice a modelelor corespunzînd celor două aproximații extreme amintite.

Prin cuplarea adecvată a modelelor reprezentînd comportarea mecanică a matricei (m) și a fazei disperse (d), rezultă două variante naturale de cuplare, figura 1.

Aplicînd principiul de corespondență elasticitate-vîscoelasticitate, rezultatele obținute pentru compozitul format din componenți liniar elastici, sînt transformate pentru compozitul format din componenți liniar vîscoelastici, prin înlocuirea modulului de elasticitate cu modulul de vîscoelasticitate.

Astfel, în reprezentarea ω, T se obțin relațiile [6]:

$$E_I^*(\omega, T) = \left[\frac{1-\varphi_1}{E_m^*(\omega, T)} + \frac{\varphi_1}{(1-\lambda_1)E_m^*(\omega, T) + \lambda_1 E_d^*(\omega, T)}\right]^{-1} \quad (1)$$

$$E_{II}^*(\omega, T) = (1-\lambda_2)E_m^*(\omega, T) + \lambda_2\left[\frac{1-\varphi_2}{E_m^*(\omega, T)} + \frac{\varphi_2}{E_d^*(\omega, T)}\right]^{-1}$$

unde $E_I^*(\omega, T)$, respectiv $E_{II}^*(\omega, T)$ reprezintă modulul de elasticitate complex al compozitului pentru cele două variante ale aproximației Takayanagi, iar $E_m^*(\omega, T)$ și respectiv $E_d^*(\omega, T)$ reprezintă modulul de elasticitate complex al matricei și respectiv al fazei disperse. λ_1, φ_1 și λ_2, φ_2 sînt parametrii caracteristici ai modelului iar $v = \lambda_1\,\varphi_1 = \lambda_2\,\varphi_2$ este fracția de volum a fazei disperse.

Pentru același caz, în reprezentarea t, T se obțin relațiile [8]

$$E_I(t, T) = \left[\frac{1-\varphi_1}{E_m(t, T)} + \frac{\varphi_1}{(1-\lambda_1)E_m(t, T) + \lambda_1 E_d(t, T)}\right]^{-1} \quad (2)$$

$$E_{II}(t, T) = (1-\lambda_2)E_m(t, T) + \lambda_2\left[\frac{1-\varphi_2}{E_m(t, T)} + \frac{\varphi_2}{E_d(t, T)}\right]^{-1}$$

unde $E_I(t, T)$ și respectiv $E_{II}(t, T)$ reprezintă modulul de fluaj (sau de relaxare) al compozitului, în cele două variante ale aproximației Kawai, iar E_m (t,T) și E_d (t,T) reprezintă modulul de fluaj (sau de relaxare) al matricei și respectiv al fazei disperse.

De menționat că, în virtutea relației Dickie-Kaplan-Tschoegl (DKT), cele două variante (I și II) ale aproximației Ta-Ka sînt identice dacă [18]:

$$\lambda_1 = 1 + v - \varphi_2 \quad (3)$$

Pentru utilizarea practică a modelului Ta-Ka s-au adus ulterior anumite modificări [15—17] variantei inițiale, în scopul evitării dificultăților legate de determinarea univocă a valorilor parametrilor caracteristici λ, φ. În același timp nu trebuie omis faptul că există și posibilitatea unei abordări diferite care se pretează mai greu la o abordare reologică directă [19].

Referitor la cazuri mai interesante în care s-a folosit modelul Ta-Ka, se menționează SBS [16], rețelele polimerice interpenetrante, [14, 27—30], PET, [20], sistemele PVC/EVAc, [21], PB/EPDM, [23], PP, [24], polimerii cu diferite umpluturi minerale, [25], PS/PC, [26], PB/poliizopren [31].

În sfîrșit, este interesant de remarcat impactul important al schemei de modelare Takayanagi-Kawai asupra unor studii complexe de mecanica fizico-chimică a polimerilor [32—34].

2. Analiza reologică

Așa cum s-a arătat, „legile de amestec" (1), (2) au fost stabilite conform procedeului tradițional, prin aplicarea principiului de corespondență elasticitate-vîscoelasticitate. Un interes justificat îl prezintă însă, demonstrarea pe cale teoretică (reologică) a valabilității acestui principiu precum și analiza principalelor sale consecințe.

După cum se știe, [4, 5], în cazul unui compozit ai cărui componenți „m" și „d" sînt caracterizați prin ecuațiile reologice

$$P_m\sigma_m = Q_m\varepsilon_m, \qquad P_d\sigma_d = Q_d\varepsilon_d \quad (4)$$

— în aproximația Voigt (cuplare în paralel), definită prin relațiile:

$$\varepsilon = \varepsilon_m = \varepsilon_d, \qquad \sigma = v_m\sigma_m + v_d\sigma_d \quad (5)$$

se obține prima ecuație reologică fundamentală:

$$(P_mP_d)\,\sigma = (v_mP_dQ_m + v_dP_mQ_d)\,\varepsilon; \quad (6)$$

— în aproximația Reuss (cuplare în serie), definită prin relațiile:

$$\sigma = \sigma_m = \sigma_d, \qquad \varepsilon = v_m\varepsilon_m + v_d\varepsilon_d \quad (7)$$

se obține cea de-a doua ecuație reologică fundamentală:

$$(v_mP_mQ_d + v_dP_dQ_m)\,\sigma = (Q_mQ_d)\,\varepsilon \quad (8)$$

Pe baza ecuațiilor reologice fundamentale (6), (8) se pot obține, sub forma unor consecințe directe, „legile de amestec" corespunzătoare, fără a se recurge la principiul de corespondență elasticitate-vîscoelasticitate.

Astfel, în aproximația Voigt, corespunzător celor două reprezentări (ω, T și respectiv t, T) menționate, rezultă pentru legea de amestec — legea aditivității directe — expresiile

$$M_V^*(\omega, T) = v_mM_m^*(\omega, T) + v_dM_d^*(\omega, T)$$
$$M_V(t, T) = v_mM_m(t, T) + v_dM_d(t, T), \quad (9)$$

iar în aproximația Reuss, rezultă legea aditivității inverse, exprimată prin relațiile:

$$1/M_R^*(\omega, T) = v_m/M_m^*(\omega, T) + v_d/M_d^*(\omega, T)$$
$$1/M_R(t, T) = v_m/M_m(t, T) + v_d/M_d(t, T), \quad (10)$$

Relațiile (9), (10) constituie expresia principiului de corespondență elasticitate-vîscoelasticitate aplicat unui compozit de tip fază în fază binar.

Deducerea formei concrete a ecuațiilor reologice în aproximația Ta-Ka și a consecințelor sale se poate face pe baza ecuațiilor reologice fundamentale (6), (8), utilizînd metoda operatorilor reologici pentru fiecare variantă în parte.

Varianta I

După cum se observă ușor din figura 1, ecuația reologică pentru compozitul considerat se obține pe baza ecuației reologice a componentului „m", respectiv a „componentului" compozit p (m/d), format prin cuplarea în paralel a lui „m" și „d":

$$P_m\sigma_m = Q_m\varepsilon_m, \quad (P_mP_d)\sigma_p = [(1-\lambda_1)P_dQ_m + \lambda_1P_mQ_d]\,\varepsilon_p \quad (11)$$

Avînd în vedere condițiile care definesc această variantă a modelului

$$\sigma = \sigma_m = \sigma_p, \quad \varepsilon = (1-\varphi_1)\,\varepsilon_m + \varphi_1\varepsilon_p \quad (12)$$

și ecuațiile (11), rezultă ecuația reologică

$$\{P_m[P_dQ_m + (1-\varphi_1)\lambda_1(P_mQ_d - P_dQ_m)]\}\sigma = \{Q_m[P_dQ_m + \lambda_1(P_mQ_d - P_dQ_m)]\}\,\varepsilon \quad (13)$$

Varianta II

Ținînd seama de schema din figura 1, ecuația reologică pentru cea de-a doua variantă a aproximației Ta-Ka se obține pe baza ecuației reologice

a componentului „m" şi a „componentului" compozit $s(m/d)$, format prin cuplarea în serie a lui „m" şi „d":

$$P_m\sigma_m = Q_m\varepsilon_m, [(1 - \varphi_2)P_mQ_d + \varphi_2P_dQ_m]\sigma_s = (Q_mQ_d)\varepsilon_s \tag{14}$$

Avînd în vedere condiţiile care definesc această a doua variantă a modelului

$$\varepsilon = \varepsilon_m = \varepsilon_s, \quad \sigma = (1 - \lambda_2)\,\sigma_m + \lambda_2\sigma_s \tag{15}$$

şi ecuaţiile (14), rezultă ecuaţia reologică

$$\{P_m[P_mQ_d + \varphi_2(P_dQ_m - P_mQ_d)]\}\sigma = \\ = \{Q_m[P_mQ_d + (1 - \lambda_2)\varphi_2(P_dQ_m - P_mQ_d)]\}\varepsilon \tag{16}$$

Este interesant de observat că, deşi la prima vedere ecuaţiile reologice (13) şi (16) par diferite, în realitate, în virtutea relaţiei DKT, aceste ecuaţii sînt identice.

În legătură cu acest aspect trebuie reţinut faptul că relaţia DKT, obţinută de Dickie pentru modulul de vîscoelasticitate în reprezentarea ω, T, respectiv de Kaplan şi Tschoegl pentru modulul de vîscoelasticitate în reprezentarea t, T, rezultă într-o formă generală dacă se ţine seama de ecuaţiile reologice (13), (16). Mai mult, utilizarea metodei operatorilor reologici subliniază cu claritate şi condiţia

$$P_mQ_d \neq P_dQ_m$$

care trebuie satisfăcută şi care exprimă, în esenţă, cerinţa ca modulul de vîscoelasticitate al fazei disperse să difere de modulul de vîscoelasticitate al matricei. Această cerinţă trebuie avută în vedere cu o deosebită atenţie întrucît, în general, modulul de vîscoelasticitate depinde simultan de mai multe variabile (de exemplu ω, T sau t, T) astfel încît rezultă restricţii experimentale evidente pentru obţinerea unor date corecte.

Pe de altă parte, trebuie remarcat faptul că, prin complicarea schemei de modelare, reprezentată de aproximaţia Ta-Ka, ecuaţia reologică (13) sau (16) este sensibil diferită şi, firesc mai complexă decît ecuaţia reologică obţinută pe baza aproximaţiei Voigt (6), sau decît ecuaţia reologică obţinută pe baza aproximaţiei Reuss (8). Prin urmare, efectul reologic compozit-componenţi, care poate fi de tip cantitativ sau calitativ, se manifestă şi în acest caz, dar sensibil mai complicat decît în cazurile fundamentale menţionate.

În plus, ca o consecinţă suplimentară a gradului superior de elaborare al aproximaţiei Ta-Ka, ecuaţia reologică şi legea de amestec corespunzătoare nu sînt simetrice în raport cu cei doi componenţi „m" şi „d", spre deosebire de aproximaţiile Voigt sau Reuss, pentru care inversarea rolului matricei cu cel al fazei disperse, lasă neschimbate ecuaţia reologică şi legea de amestec. Această particularitate reflectă, în mod vădit, o mai bună aproximare a comportării reale a unui compozit polimeric.

În scopul punerii în evidenţă, cu claritate, a principalelor consecinţe reologice ale aproximaţiei Ta-Ka este necesar să fie luate în considerare cazuri concrete de comportare reologică, pentru a se preciza cantitativ modul specific în care parametrii reologici ai compozitului depind de parametrii reologici ai componenţilor şi parametrii caracteristici ai modelului.

În acest sens se consideră trei tipuri binecunoscute de comportări de deformabilitate, reprezentate prin modelul elastic Hooke (H), modelul vîscoelastic Kelvin-Voigt (KV) şi modelul vîscoelastic standard Zener (Z), descrise de ecuaţiile reologice

$$\sigma = q_{H,\,o}\,\varepsilon, \quad \sigma = (q_{KV,\,o} + q_{KV,1}\,D)\,\varepsilon \\ (p_{Z,\,o} + p_{Z,1}\,D)\,\sigma = (q_{Z,\,o} + q_{Z,1}\,D)\varepsilon \tag{17}$$

Aceste trei modele luate în considerare, în mod independent, pentru fiecare din cei doi componenţi ai compozitului m/d, vor conduce la nouă tipuri de comportare (H/H, H/KV, KV/H, KV/KV, H/Z, Z/H, KV/Z, Z/KV, Z/Z). În acest mod este posibil să se evidenţieze un larg spectru de comportări ale unui compozit polimeric, corespunzînd unui domeniu de temperatură (sau frecvenţă) care cuprinde atît starea vitroasă cît şi pe cea înalt elastică, parcurgînd, evident, şi zona de tranziţie, pentru fiecare component în parte.

Avînd în vedere scopul propus, este avantajos ca în locul relaţiilor (13), (16) să se folosească ecuaţiile echivalente

$$\{P_m\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1]\,P_dQ_m + (1 - \varphi_1)\,\lambda_1P_mQ_d\}\}\,\sigma = \\ = \{Q_m[(1 - \lambda_1)\,P_dQ_m + \lambda_1P_mQ_d]\}\,\varepsilon \tag{13'}$$

şi respectiv

$$\{P_m[(1 - \varphi_2)\,P_mQ_d + \varphi_2P_dQ_m]\}\,\sigma = \\ = \{Q_m\{[1 - (1 - \lambda_2)\,\varphi_2]P_mQ_d + (1 - \lambda_2)\varphi_2P_dQ_m\}\}\,\varepsilon \tag{16'}$$

Ţinînd seama de ecuaţiile reologice (13'), (16'), prin parcurgerea celor nouă cazuri posibile distincte menţionate, se obţin succesiv nouă perechi de ecuaţii reologice, după cum urmează:

— *Compozitul H/H*

$$I: \quad \left\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1]q^{(m)}_{H,\,0} + (1 - \varphi_1)\,\lambda_1\,q^{(d)}_{H,0}\right\}\sigma = \\ = \left[(1 - \lambda_1)\,q^{(m)^2}_{H,0} + \lambda_1\,q^{(m)}_{H,9}\,q^{(d)}_{H,0}\right]\varepsilon, \tag{18.1}$$

$$II: \quad \left[(1 - \varphi_2)\,q^{(d)}_{H,0} + \varphi_2\,q^{(m)}_{H,0}\right]\sigma = \\ = \left\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]\,q^{(m)}_{H,0}\,q^{(d)}_{H,O} + (1 - \lambda_2)\varphi_2q^{(m)^2}_{H,0}\right\}\varepsilon; \tag{18.2}$$

— *Compozitul H/KV*

$$I: \quad \left\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1]\,q^{(m)}_{H,0} + (1 - \varphi_1)\lambda_1q^{(d)}_{KV,0}\right\} + \\ + (1 - \varphi_1)\lambda_1\,q^{(d)}_{KV,1}\,D\Big\}\,\sigma = \tag{19.1}$$

$$= \left\{\left[(1 - \lambda_1)q^{(m)^2}_{H,0} + \lambda_1q^{(m)}_{H,0}\,q^{(d)}_{KV,0}\right] + \lambda_1q^{(m)}_{H,0}\,q^{(d)}_{KV,1}\,D\right\}\varepsilon,$$

$$II: \quad \left\{\left[(1 - \varphi_2)q^{(d)}_{KV,0} + \varphi_2q^{(m)}_{H,9}\right] + (1 - \varphi_2)q^{(d)}_{KV,1}D\right\}\sigma = \\ \left\{\left\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]\,q^{(m)}_{H,\,0}\,q^{(d)}_{KV,0} + (1 - \lambda_2)\,\varphi_2q^{(m)^2}_{H,0}\right\} + \right. \\ \left. + [1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]q^{(m)}_{H,\,0}\,q^{(d)}_{KV,1}\,D\right\}\varepsilon; \tag{19.2}$$

– *Compozitul KV/H*

$$I: \quad \left\{\left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1]\, q^{(m)}_{KV,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{H,0}\right\} + [1-(1-\varphi_1)\lambda_1]\, q^{(m)}_{KV,1} D\right\}\sigma =$$

$$= \left\{[(1-\lambda_1)\, q^{(m)2}_{KV,0} + \lambda_1 q^{(m)}_{KV,0} q^{(d)}_{H,0}] + \left[2(1-\lambda_1) q^{(m)}_{KV,0} q^{(m)}_{KV,1} + \lambda_1 q^{(m)}_{KV,1}\, q^{(d)}_{H,0}\right] D + (1-\lambda_1)\, q^{(m)2}_{KV,1} D^2\right\}\varepsilon, \qquad (20.1)$$

$$II: \quad \left\{\left[(1-\varphi_2)\, q^{(d)}_{H,0} + \varphi_2 q^{(m)}_{KV,0}\right] + \varphi_2 q^{(m)}_{KV,1} D\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] q^{(m)}_{KV,0}\, q^{(d)}_{H,0} + (1-\lambda_2)\varphi_2\, q^{(m)2}_{KV,0}\right\} + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{H,0} + 2(1-\lambda_2)\varphi_2 q^{(m)}_{KV,0} q^{(m)}_{KV,1}\right\} D + (1-\lambda_2)\varphi_2\, q^{(m)2}_{KV,1} D^2\right\}\varepsilon \qquad (20.2)$$

– *Compozitul KV/KV*

$$I: \quad \left\{\left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] q^{(m)}_{KV,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{KV,0}\right\} + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] q^{(m)}_{KV,1} + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{KV,1}\right\} D\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left[(1-\lambda_1) q^{(m)2}_{KV,0} + \lambda_1 q^{(m)}_{KV,0}\, q^{(d)}_{KV,0}\right] + \left[2(1-\lambda_1) q^{(m)}_{KV,0} q^{(m)}_{KV,1} + \lambda_1\left(q^{(m)}_{KV,0} q^{(d)}_{KV,1} + q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{KV,0}\right)\right] D + \left[(1-\lambda_1) q^{(m)2}_{KV,1} + \lambda_1 q^{(m)}_{KV,1}\, q^{(d)}_{KV,1}\right] D^2\right\}\varepsilon \qquad (21.1)$$

$$II: \quad \left\{\left[(1-\varphi_2)\, q^{(d)}_{KV,0} + \varphi_2\, q^{(m)}_{KV,0}\right] + \left[(1-\varphi_2)\, q^{(d)}_{KV,1} + \varphi_2 q^{(m)}_{KV,1}\right] D\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2]\, q^{(m)}_{KV,0}\, q^{(d)}_{KV,0} + (1-\lambda_2)\varphi_2\, q^{(m)2}_{KV,0}\right\} + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2]\left(q^{(m)}_{KV,0} q^{(d)}_{KV,1} + q^{(m)}_{KV,1}\, q^{(d)}_{KV,0}\right) + 2(1-\lambda_2)\varphi_2\, q^{(m)}_{KV,0}\, q^{(d)}_{KV,1}\right\} D + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2]\, q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{KV,1} + (1-\lambda_2)\varphi_2 q^{(m)2}_{KV,1}\right\} D^2\right\}\varepsilon \qquad (21.2)$$

– *Compozitul H/Z*

$$I: \quad \left\{\left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{H,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{Z,0}\right\} + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)}_{H,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{Z,1}\right\} D\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left[(1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)2}_{H,0} + \lambda_1 q^{(m)}_{H,0}\, q^{(d)}_{Z,0}\right] + \left[(1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)2}_{H,0} + \lambda_1 q^{(m)}_{H,0}\, q^{(d)}_{Z,1}\right] D\right\}\varepsilon, \qquad (22.1)$$

$$II: \quad \left\{\left[(1-\varphi_2)\, q^{(d)}_{Z,0} + \varphi_2 p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{H,0}\right] + \left[(1-\varphi_2) q^{(d)}_{Z,1} + \varphi_2\, p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)}_{H,0}\right] D\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] q^{(m)}_{H,0}\, q^{(d)}_{Z,0} + (1-\lambda_2)\varphi_2\, p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)2}_{H,0}\right\} + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] q^{(m)}_{H,0}\, q^{(d)}_{Z,1} + (1-\lambda_2)\varphi_2\, p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)2}_{H,0}\right\} D\right\}\varepsilon; \qquad (22.2)$$

– *Compozitul Z/H*

$$I: \quad \left\{\left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(m)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{Z,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 p^{(m)2}_{Z,0}\, q^{(d)}_{H,0}\right\} + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1]\left(p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1} + p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,0}\right) + 2(1-\varphi_1)\lambda_1 p^{(m)}_{Z,0} p^{(m)}_{Z,1}\, q^{(d)}_{H,0}\right\} D + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(m)2}_{Z,1}\, q^{(d)}_{H,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 p^{(m)2}_{Z,1}\, q^{(d)}_{H,0}\right\} D^2\right\}\sigma =$$

$$= \left\{[(1-\lambda_1)\, q^{(m)2}_{Z,0} + \lambda_1 p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,0} q^{(d)}_{H,0}] + \left[2(1-\lambda_1) q^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1} + \lambda_1\left(p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1} + p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,0}\right) q^{(d)}_{H,0}\right] D + \left[(1-\lambda_1) q^{(m)2}_{Z,1} + \lambda_1 p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,1} q^{(d)}_{H,0}\right] D^2\right\}\varepsilon, \qquad (23.1)$$

$$II: \quad \left\{\left[(1-\varphi_2)\, p^{(m)2}_{Z,0}\, q^{(d)}_{H,0} + \varphi_2 p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,0}\right] + \left[2(1-\varphi_2) p^{(m)}_{Z,0} p^{(m)}_{Z,1} q^{(d)}_{H,0} + \varphi_2\left(p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1} + p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,0}\right)\right] D + \left[(1-\varphi_2) p^{(m)2}_{Z,1}\, q^{(d)}_{H,0} + \varphi_2 p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,1}\right] D^2\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,0} q^{(d)}_{H,0} + (1-\lambda_2)\varphi_2 q^{(m)2}_{Z,0}\right\} + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2]\left(p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,0} + p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1}\right) q^{(d)}_{H,0} + 2(1-\lambda_2)\varphi_2 q^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1}\right\} D + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,1} q^{(d)}_{H,0} + (1-\lambda_2)\varphi_2 q^{(m)2}_{Z,1}\right\} D^2\right\}\varepsilon \qquad (23.2)$$

– *Compozitul KV/Z*

$$I: \quad \left\{\left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{KV,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{Z,0}\right\} + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1]\left(p^{(d)}_{Z,0} q^{(m)}_{KV,1} + p^{(d)}_{Z,1} q^{(m)}_{KV,0}\right) + (1-\varphi_1)\lambda_1 q^{(d)}_{Z,1}\right\} D + [1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)}_{KV,1} D^2\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left[(1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)2}_{KV,0} + \lambda_1 q^{(m)}_{KV,0}\, q^{(d)}_{Z,0}\right] + \left[2(1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{KV,0} q^{(m)}_{KV,1} + (1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)2}_{KV,0} + \lambda_1\left(q^{(m)}_{KV,0} q^{(d)}_{Z,1} + q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{Z,0}\right)\right] D + \left[2(1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,1} q^{(m)}_{KV,0} q^{(m)}_{KV,1} + (1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)2}_{KV,1} + \lambda_1 q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{Z,1}\right] D^2 + (1-\lambda_1) p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)2}_{KV,1} D^3\right\}\varepsilon, \qquad (24.1)$$

$$II: \quad \left\{\left[(1-\varphi_2) q^{(d)}_{Z,0} + \varphi_2 p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{KV,0}\right] + \left[(1-\varphi_2) q^{(d)}_{Z,1} + \varphi_2\left(p^{(d)}_{Z,0}\, q^{(m)}_{KV,1} + p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)}_{KV,0}\right)\right] D + \varphi_2 p^{(d)}_{Z,1}\, q^{(m)}_{KV,1} D^2\right\}\sigma =$$

$$= \left\{\left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] q^{(m)}_{KV,0} q^{(d)}_{Z,0} + (1-\lambda_2)\varphi_2 q^{(m)2}_{KV,0} p^{(d)}_{Z,0}\right\} + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2]\left(q^{(m)}_{KV,0} q^{(d)}_{Z,1} + q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{Z,0}\right) + (1-\lambda_2)\varphi_2\left(2p^{(d)}_{Z,0} q^{(m)}_{KV,0} q^{(m)}_{KV,1} + p^{(d)}_{Z,1} q^{(m)2}_{KV,0}\right)\right\} D + \left\{[1-(1-\lambda_2)\varphi_2] q^{(m)}_{KV,1} q^{(d)}_{Z,1} + (1-\lambda_2)\varphi_2\left(p^{(d)}_{Z,0} q^{(m)2}_{KV,1} + 2p^{(d)}_{Z,1} q^{(m)}_{KV,1}\right)\right\} D^2 + (1-\lambda_2)\varphi_2 p^{(d)}_{Z,1} q^{(m)2}_{KV,1} D^3\right\}\varepsilon; \qquad (24.2)$$

– *Compozitul Z/KV*

$$I: \quad \left\{\left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,0} + (1-\varphi_1)\lambda_1 p^{(m)2}_{Z,0} q^{(d)}_{KV,0}\right\} + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1]\left(p^{(m)}_{Z,0} q^{(m)}_{Z,1} + p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,0}\right) + (1-\varphi_1)\lambda_1\left(p^{(m)2}_{Z,0} q^{(d)}_{KV,1} + 2p^{(m)}_{Z,0} p^{(m)}_{Z,1}\right) q^{(d)}_{KV,0}\right\} D + \left\{[1-(1-\varphi_1)\lambda_1] p^{(m)}_{Z,1} q^{(m)}_{Z,1} +$$

$$+ (1 - \varphi_1)\lambda_1 \left(2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{K,V1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)^2} q_{KV,0}^{(d)}\right)\Big\} D^2 +$$

$$+ (1 - \varphi_1)\lambda_1 p_{Z,1}^{(m)^2} q_{KV,1}^{(d)} D^3\Big\} \sigma =$$

$$= \Big\{\left[(1 - \lambda_1) q_{Z,0}^{(m)^2} + \lambda_1 p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)}\right] +$$

$$\left[2(1 - \lambda_1) q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} + \lambda_1 \left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)}\right)\right] D + \left[(1 - \lambda_1) q_{Z,1}^{(m)^2} + \lambda_1 \left(p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)}\right)\right] D^2 +$$

$$+ \lambda_1 p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,1}^{(m)} D^3\Big\} \varepsilon, \qquad (25.1)$$

$$II: \quad \Big\{\left[(1 - \varphi_2) p_{Z,0}^{(m)^2} q_{KV,0}^{(d)} + \varphi_2 p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)}\right] +$$

$$+ \left[(1 - \varphi_2)\left(p_{Z,0}^{(m)^2} q_{KV,1}^{(d)} + 2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)}\right) +\right.$$

$$\left. + \varphi_2\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)}\right)\right] D + \left[(1 - \varphi_2)\left(p_{Z,1}^{(m)^2} q_{KV,0}^{(d)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + 2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)}\right) + \varphi_2 p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)}\right] D^2 +$$

$$+ (1 - \varphi_2) p_{Z,1}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} D^3\Big\} \sigma =$$

$$= \Big\{\Big\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2] p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)} + (1 - \lambda_2)\varphi_2 q_{Z,0}^{(m)^2}\Big\} +$$

$$+ \Big\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} + p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)}\right) + 2(1 - \lambda_2)\varphi_2 q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)}\Big\} D +$$

$$+ \Big\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,0}^{(d)}\right) + (1 - \lambda_2)\varphi_2 q_{Z,1}^{(m)^2}\Big\} D^2 +$$

$$+ [1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2] p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{KV,1}^{(d)} D^3\Big\} \varepsilon ; \qquad (25.2)$$

Compozitul Z|Z

$$I: \quad \Big\{\Big\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1] p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} + (1 -$$

$$- \varphi_1)\lambda_1 p_{Z,0}^{(m)^2} q_{Z,0}^{(d)}\Big\} + \Big\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1]\left(p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} + p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} + (1 - \varphi_1)\lambda_1\left(p_{Z,0}^{(m)^2} q_{Z,1}^{(d)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + 2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)}\right)\right\} D +$$

$$+ \Big\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1]\left(p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)}\right) + (1 - \varphi_1)\lambda_1\left(p_{Z,1}^{(m)^2} q_{Z,0}^{(d)} +\right.$$

$$\left. + 2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)}\right)\Big\} D^2 + \Big\{[1 - (1 - \varphi_1)\lambda_1] p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} +$$

$$+ (1 - \varphi_1)\lambda_1 p_{Z,1}^{(m)^2} q_{Z,1}^{(d)}\Big\} D^3\Big\} \sigma =$$

$$= \Big\{\left[(1 - \lambda_1) p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)^2} + \lambda_1 p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)}\right] +$$

$$+ \left[(1 - \lambda_1)\left(2p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)^2}\right) +\right.$$

$$\left. + \lambda_1\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} + p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)}\right)\right] D +$$

$$+ \left[(1 - \lambda_1)\left(2p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)^2}\right) +\right.$$

$$\left. + \lambda_1\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)}\right)\right] D^2 + \left[(1 - \lambda_1) p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)^2} +\right.$$

$$\left. + \lambda_1 p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)}\right] D^3\Big\} \varepsilon, \qquad (26.1)$$

$$II: \quad \Big\{\left[(1 - \varphi_2) p_{Z,0}^{(m)^2} q_{Z,0}^{(d)} + \varphi_2 p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)}\right] +$$

$$+ \left[(1 - \varphi_2)\left(p_{Z,0}^{(m)^2} q_{Z,1}^{(d)} + 2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)} +\right.\right.$$

$$\left.\left. + \varphi_2\left(p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} + p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)}\right)\right] D +\right.$$

$$\left. + \left[(1 - \varphi_2)\left(2p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)^2} q_{Z,0}^{(d)}\right) +\right.\right.$$

$$\left.\left. + \varphi_2\left(p_{Z,0}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)}\right)\right] D^2 +\right.$$

$$\left. + \left[(1 - \varphi_2) p_{Z,1}^{(m)^2} q_{Z,1}^{(d)} + \varphi_2 p_{Z,1}^{(m)} p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)}\right] D^3\right\} \sigma =$$

$$\Big\{\Big\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2] p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)} + (1 - \lambda_2)\varphi_2 p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)^2}\Big\} +$$

$$+ \Big\{[(1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} + p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)}\right) + (1 - \lambda_2)\varphi_2\left(p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} + p_{Z,1}^{(d)^2} q_{Z,0}^{(m)}\right)\Big\} D +$$

$$\Big\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2]\left(p_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z)1}^{(d)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,0}^{(d)} + (1 - \lambda_2)\varphi_2\left(p_{Z,0}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)^2} + p_{Z)1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} +\right.$$

$$\left. + p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,0}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)}\right\} D^2 + \Big\{[1 - (1 - \lambda_2)\varphi_2] p_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(m)} q_{Z,1}^{(d)} +$$

$$+ (1 - \lambda_2)\varphi_2 p_{Z,1}^{(d)} q_{Z,1}^{(m)^2}\Big\} D^3\Big\} \varepsilon \qquad (26.2)$$

Pe baza formei concrete a ecuațiilor (18)—(26) se pot formula concluzii interesante, în primul rînd în privința manifestării efectului reologic compozit-componenți. Astfel, cu excepția cazului compozitului H/H, (18.1), (18.2), respectiv a compozitului H/Z, (22.1), (22.2), cînd acest efect se manifestă, evident diferit, sub formă *cantitativă* (ecuația reologică a compozitului nu diferă decît cantitativ de ecuațiile reologice ale componenților, respectiv ecuația reologică a componentului cu comportarea reologică mai complexă) în toate celelalte cazuri prezentate, diferențele sînt de ordin *calitativ* (ecuația reologică a compozitului diferă calitativ de ecuațiile reologice ale componenților).

Pe de altă parte, comparînd forma ecuațiilor reologice în aproximațiile Takayanagi-Kawai, Voigt și Reuss se obțin concluzii interesante referitoare la consecințele reologice ale acestor scheme de modelare. Într-adevăr, se constată că, dacă în cazul componenților cu comportare elastică, (18.1), (18.2), ecuațiile reologice sînt calitativ asemănătoare, deosebirea fiind de ordin cantitativ, în celelalte cazuri, cu creșterea gradului de complexitate a comportării reologice, se manifestă diferențieri sensibile. Astfel, compozitul H/KV, (19.1), (19.2) se caracterizează prin ecuații reologice calitativ asemănătoare în toate cele trei aproximații considerate, dar dependența parametrilor reologici ai compozitului de parametrii reologici ai componenților este, evident, diferită. Situația este analogă și pentru compozitul H/Z, (22.1), (22.2).

În cazul compozitului KV/KV, se observă că ecuațiile reologice sînt calitativ asemănătoare în aproximațiile Ta-Ka (21.1), (21.2) și Reuss, în timp ce în aproximația Voigt se obține o ecuație reologică calitativ diferită de acestea și mai simplă.

Compozitul KV/H, spre deosebire de compozitul H/KV format din componenți de același tip, dar în care componentul-matrice într-un caz formează faza

dispersă în celălalt caz, prezintă în aproximațiile Ta-Ka (20.1), (20.2) și Reuss ecuații reologice calitativ asemănătoare, iar în aproximația Voigt ecuația reologică este, din nou, calitativ mai simplă.

Un alt caz interesant îl constituie compozitul Z/H, (23.1), (23.2) pentru care ecuațiile reologice sînt calitativ asemănătoare în aproximațiile Ta-Ka și Reuss, în timp ce ecuația reologică în aproximația Voigt este calitativ mai simplă.

În celelalte cazuri — KV/Z, (24.1), (24.2), Z/KV, (25.1), (25.2) și Z/Z, (26.1), (26.2) consecințele utilizării diferitelor aproximații sînt mai complexe. Astfel, pentru compozitul KV/Z, în aproximația Voigt se obține cea mai simplă formă pentru ecuația reologică, pentru ca gradul de complexitate să crească prin trecerea la aproximația Reuss și, în sfîrșit, la aproximația Ta-Ka, modificările fiind de ordin calitativ. Situația este asemănătoare și pentru compozitul Z/KV. În sfîrșit, în cazul compozitului Z/Z, în aproximațiile Voigt și respectiv Reuss se obțin ecuații reologice calitativ asemănătoare, pentru ca în aproximația Ta-Ka forma ecuației reologice să se complice sensibil.

3. Concluzii

Modificarea formei ecuației reologice a unui compozit cu componenți dați, prin utilizarea diferitelor aproximații exprimă, în esență, consecința firească a perfecționării diferitelor scheme de modelare.

Această situație, evidentă chiar și în cazul relativ simplu, al compozitului cu ambii componenți caracterizați printr-o comportare elastică, capătă noi valențe în cazul compozitelor polimerice, ai căror componenți se caracterizează printr-o comportare vîscoelastică. Într-adevăr, modificarea formei ecuației reologice poate fi nu numai de tip cantitativ ci, mai degrabă, de tip calitativ, astfel încît utilizarea unor aproximații excesiv de simplificatoare alterează nu doar cantitativ ci chiar calitativ interpretarea datelor experimentale.

Pe de altă parte, faptul că, în anumite cazuri, diferite aproximații conduc la ecuații reologice calitativ asemănătoare permite explicarea, pe baze raționale, a modului de dispunere a datelor experimentale în raport cu valorile deduse pe baza legilor de amestec respective pentru modulul de vîscoelasticitate în diferite condiții de temperatură și frecvență (timp).

Existența deosebirilor calitative între diferite tipuri de comportare mecanică aparținînd spectrului comportării liniar vîscoelastice conduce în mod obligatoriu la complicarea specifică a proprietăților (răspunsului) compozitului în raport cu proprietățile componenților. Această particularitate remarcabilă conduce în mod natural la efecte reologice de tip cantitativ sau calitativ, care pot fi explicate consecvent doar prin perfecționarea sistematică a unor modele simple de comportare reologică.

Aproximația Takayanagi-Kawai oferă, în acest sens, nu numai posibilitatea comparării corecte a diferitelor mărimi care exprimă proprietățile vîscoelastice, dar permite, prin evidențierea interesantelor consecințe reologice, o mai bună înțelegere a unor particularități remarcabile ale compozitelor polimerice.

Bibliografie

1. DOBRESCU, V., PAVEN, H., Rev. Chim., **30**, nr. 10, 1979, p. 959.
2. DOBRESCU, V., Rev. Chim., **30**, nr. 11, 1979, p. 1 065.
3. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Rev. Chim., **32**, nr. 5, 1981, p. 423.
4. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Polymer Bull., **2**, 1980, p. 727.
5. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Rev. Chim., **32**, nr. 6, 1981, p. 530.
6. TAKAYANAGI, M., HARIMA, H., IWATA, Y., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1963, p. 1.
7. TAKAYANAGI, M., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1963, p. 41.
8. FUJINO, K., OGAWA, Y., KAWAI, H., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 1964, p. 2147.
9. UEMURA, S., TAKAYANAGI, M., J. Appl. Polym. Sci, **10** 1966, p. 113.
10. TAKAYANAGI, M., Proc. 4th Int. Con. Rheol., Lee E. H. (ed.), **I**, Wiley, New York, 1966, p. 161.
11. HORINO, T., OGAWA, Y., SOEN, T., KAWAI, H., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1965, p. 2261.
12. TAKAYANAGI, M., UEMURA, S., MINAMI, S., J. Polym. Sci., **C5**, 1965, p. 113.
13. OKAMOTO, T., TAKAYANAGI, M., J. Polym. Sci., **C23**, 1968, p. 597.
14. MATSUO, M., KWEI, T. K., KLEMPNER, D., FRISCH, H. L., Polym. Eng. Sci. **10**, 1970, p. 327.
15. MARINOV, P., Polym. Eng. Sci., **18**, 1978, p. 335.
16. KRAUS, G., ROLLMAN K., Macromolecules, 3, 1970, p. 92.
17. KRAUS G., ROLLMAN, K., Multicomponent Polymer Systems, Gould F. (ed.), ACS, Washington, 1971, p. 83.
18. KAPLAN, D., TSCHOEGL, N. W., Polym. Eng. Sci., **14**, 1974, p. 43.
19. KRIGBAUM, W. R., ROE, R. J., SMITH, K. J., Polymer, 5, 1964, p. 553.
20. TAKAYANAGI, M., PREVORSEK, D. C., J. Polym. Sci., C **32**, 1971, p. 343.
21. MARCININ, K., ROMANOV, A., POLLAK, V., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1972, p. 2239.
22. TAKAYANAGI, M., KAJIYAMA, T., J. Macromol. Sci. — Phys. Ed., B **8**, nr. 1/2, 1973, p. 1.
23. NELSON, C. J., AVEGEROPOULOS, G. N., WEISSERT, F. C., BÖHM, G. G., Angew. Makromol. Chem., **60/61**, 1977, p. 49.
24. NAGOU, S., AZUMA, K., J. Macromol. Sci. Phys. Ed., B **16**, 1979, p. 435.
25. NICOLAIS, L., KOLARIK, J., JANACEK, J., Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, Labana S. S. (ed.), Academic Press, New York, 1977, p. 325.
26. GREENICKX, G., CHANDRA, S., HERGHMANS, H., SMETS, G., Adv. Chem. Ser., Washington, 1979, p. 337.
27. LIPATOV, YU. S., SERGHEEVA, L. M., Vzaimopronikaiuscie polimernie setki, Naukova Dumka, Kiev, 1979.
28. SUZUKI, Y., J. Macromol. Sci. Phys. Ed., B 17, 1980, p. 787.
29. SPERLING, L. H., Mater. Eng., **92**, 1980, p. 66.
30. HARGEST, S. C., MANSON, J. A., Sperling L. H., J. Appl. Polym. Sci., **25**, 1980, p. 469.
31. COHEN, R. E., RAMOS, A. R., J. Macromol. Sci. Phys., B **17**, 1980, p. 621.
32. PELZBAUER, Z., Sin. Fiz. Him. Polimerov, **16**, 1975, p. 39.
33. LIPATOV, YU. S., ROSOVITSKY, V. F., BABICH, B. V., KVITKA, N. A., J. Appl. Polym. Sci., **25**, 1980, p. 1029.
34. LIPATOV, YU. S., Meh. Komp. Mater. **5**, 1980, p. 808.

Intrat în redacție: 22.VI.1983

SPIRIDON OPREA
ABDELKRIM AZZOUZ
EMIL DUMITRIU

Disproporționarea catalitică a toluenului. Realizări și perspective

C.Z.: 547.533:66.097.1

În lucrare se subliniază importanța disproporționării toluenului, ca o cale avantajoasă de prelucrare a hidrocarburilor aromatice în contextul crizei energetice. S-au trecut în revistă principalii factori care influențează procesul și, de asemenea, cele mai importante realizări industriale din acest domeniu.

The paper underlines the importance of toluene disproportionation as a valuable route tor the aromatic hydrocarbons processing in fhe context of energetic shortage. The major factors which influence the disproportionation process and the most important industrial achievements are reviewed.

В данной работе подчеркивается значение диспропорционирования толуола как выгодного пути переработки ароматических углеводородов при нынешнем энергетическом кризисе. Делается обзор главных факторов, влияющих на процесс, а также наиболее важных промышленных достижений в этой области.

Este un fapt binecunoscut astăzi că, în condițiile impactului energetic și, în special, ale celui tehnologic, strategia de dezvoltare industrială adoptată de majoritatea statelor implică următoarele orientări principale:

a) stabilirea și valorificarea surselor alternative de energie și introducerea în circuitul productiv a noi materii prime;

b) perfecționarea tehnologiilor curente, întrucît nu se poate renunța așa de ușor la tehnologiile actuale.

Desigur, în acest context, prezintă interes analiza situației în domeniul materiilor prime în industria chimică organică, cu referire, în cazul de față, la hidrocarburile aromatice. Aproape în exclusivitate produsele aromatice din industria organică de sinteză: coloranți, medicamente, materiale plastice, fibre sintetice, plastifianți etc., au drept „cap de serie" benzenul (B), toluenul (T) și xilenii (X). Dacă se ia în considerare ponderea „capului de serie" în producția industrială, $B > X > T$, și dacă se ține seama de problemele legate de disponibilitățile de astfel de materii prime, care se obțin, în principiu, sub un anumit raport în urma prelucrării resurselor primare — petrol și cărbune —, $B > T > X$, apare mai mult decît evidentă necesitatea stabilirii și perfecționării unor tehnologii de prelucrare îndeosebi a alchilaromatelor, care să satisfacă raportul cerere-ofertă.

Întrucît cererile cele mai mari au apărut mai întîi pentru benzen și apoi pentru xileni, tehnologiile de „conversie" au avut ca prim obiectiv valorificarea toluenului și apoi, la modul general, a alchilaromatelor prin procese de hidrodezalchilare.

Pînă în prezent, procedeul de hidrodezalchilare a toluenului la benzen a rămas calea cea mai folosită în valorificarea excedentului de toluen. Se prevede ca prin această metodă să se furnizeze circa 17% din cererea de benzen în 1990, cerere estimată la aproximativ 9,8 mil. t [1]. Actualmente, hidrodezalchilarea furnizează circa 20% din cantitatea necesară de benzen din Europa.

Între timp, cererea sporită de xileni nu a mai putut fi satisfăcută exclusiv pe seama surselor tradiționale și în acest context producătorii de aromate, pentru a ieși din calea unei simple dezalchilări a toluenului la benzen, au optat pentru unele procedee mai flexibile, prin care se poate prelucra toluenul fie prin disproporționare, obținîndu-se benzen și xileni, fie prin transalchilare cu un polialchilbenzen, pentru a se obține xileni.

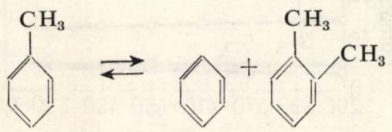
Procedeele de disproporționare—transalchilare, în afară de faptul că prezintă un caracter de flexibilitate, permițînd o valorificare superioară a toluenului și polialchilbenzenilor, necesită un consum redus de hidrogen [2] și presiuni mai mici. Mai mult ca atît, procedeele de disproporționare au fost astfel perfecționate încît pot fi conduse la temperaturi relativ joase, aspecte cu implicații directe privind consumul de energie. De asemenea, randamentele sînt superioare celor obținute prin hidrodezalchilare, ceea ce face ca procedeul de disproporționare să fie mai avanta-

Dr. ing. SPIRIDON OPREA, dr. ing. ABDELKRIM AZZOUZ și dr. ing. EMIL DUMITRIU, Institutul politehnic — Iași, Facultatea de tehnologie chimică.

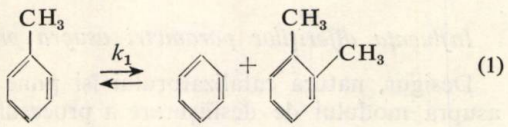
jos. Deşi în proces pot apărea o serie de reacţii secundare, utilizarea unor catalizatori selectivi poate înlătura acest inconvenient, fapt care a stimulat cercetările în această direcţie. În lucrare vor fi trecute în revistă procesele realizate, precum şi diferiţii catalizatori folosiţi în domeniul amintit.

Aspecte termodinamice şi cinetice privind procesul de disproporţionare

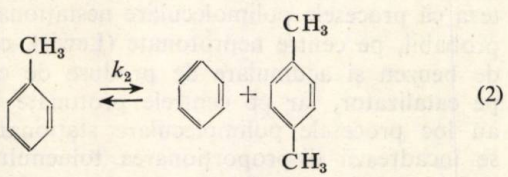
Prin reacţia de disproporţionare, din două molecule de toluen se pot obţine o moleculă de benzen şi o moleculă de xilen conform schemei:



Se presupune că produsele primare ale disproporţionării toluenului sînt benzenul, *o*- şi *p*-xilenul, ca efect al orientării grupului metil, iar *m*-xilenul se obţine prin izomerizare [3]. Analiza produselor de reacţie a arătat existenţa celor trei izomeri, fapt care demonstrează că procesul de dispoprorţionare constă în reacţiile de disproporţionare a toluenului la *o*- şi *p*-xilen:

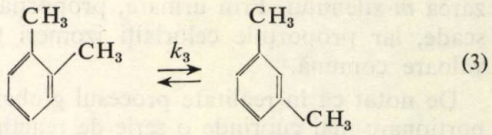


(1)

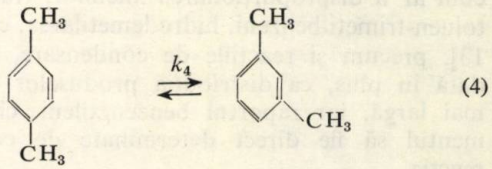


(2)

însoţite de reacţiile de izomerizare a acestora din urmă la *m*-xilen:



(3)



(4)

O ipoteză de bază a acestei schematizări constă în faptul că izomerizarea *o*-xilenului la *p*-xilen şi invers nu are loc decît prin formarea intermediară a *m*-xilenului sau a 1, 2, 4-trimetilbenzenului [4—7].

Avînd în vedere aceste reacţii şi pe baza datelor termodinamice furnizate de literatura de specialitate [8—11], s-au calculat constantele de echilibru în domeniul de temperaturi 290—550°C. Valorile acestor constante, precum şi variaţia distribuţiei produselor în funcţie de temperatură sînt reprezentate în tabelul 1.

Constantele de echilibru ale reacţiilor de izomerizare a *o*-xilenului şi a *p*-xilenului la *m*-xilen sînt relativ mari în raport cu cele ale reacţiilor de disproporţionare a toluenului, fapt care demonstrează că reacţiile de izomerizare pot fi considerate cvasi-spontane, în condiţiile în care decurge procesul.

Reprezentarea grafică a variaţiei compoziţiei la echilibru şi a conversiei toluenului cu temperatura poate oferi o imagine mai concludentă asupra procesului, după cum se observă din figura 1.

Analiza datelor termodinamice arată, în primul rînd, că temperatura influenţează procesul. În domeniul analizat, conversia toluenului creşte de la 43,7 la 45,4% mol., cu ridicarea temperaturii. De asemenea se mai poate remarca faptul că disproporţionarea

Tabelul 1

CONSTANTELE DE ECHILIBRU ŞI COMPOZIŢIILE LA ECHILIBRU ÎN FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ

T, °C	G_1^0	K_1	G_2^0	K_2	G_3^0	K_3	G_4^0	K_4	Compoziţia la echilibru,				% mol *p-X*	Conv. toluen, %	% total Xileni
									T	*B*	*o*-X	*m*-X			
290	2,59	0,0915	1,70	0,209	—0,762	2,02	—0,620	1,77	57,28	21,36	3,12	13,93	4,31	42,73	21,36
310	2,65	0,0942	1,75	0,210	—0,741	1,94	—0,610	1,72	57,07	21,47	3,23	13,84	4,40	42,93	21,47
330	2,70	0,0975	1,81	0,210	—0,717	1,86	—0,600	1,68	56,87	21,57	3,36	13,75	4,46	43,13	21,57
350	2,75	0,101	1,86	0,212	—0,690	1,79	—0,590	1,64	56,60	21,70	3,47	13,68	4,54	43,40	21,70
370	2,80	0,104	1,92	0,212	—0,661	1,71	—0,573	1,59	56,43	21,79	3,62	13,54	4,63	43,58	21,79
390	2,85	0,107	1,98	0,212	—0,629	1,64	—0,554	1,54	56,26	21,87	3,75	13,40	4,72	43,75	21,87
410	2,89	0,111	2,03	0,213	—0,594	1,57	—0,533	1,50	56,01	22,00	3,89	13,31	4,80	44,00	22,00
430	2,94	0,114	2,08	0,215	—0,557	1,51	—0,509	1,46	55,79	22,11	4,01	13,20	4,90	44,22	22,11
450	2,98	0,117	2,14	0,215	—0,517	1,45	—0,482	1,41	55,63	22,19	4,14	13,06	4,99	44,37	22,19
470	3,02	0,121	2,19	0,216	—0,474	1,39	—0,453	1,37	55,40	22,30	4,29	12,93	5,08	44,60	22,30
490	3,06	0,124	2,25	0,216	—0,429	1,34	—0,420	1,33	55,26	22,37	4,41	12,79	5,17	44,75	22,37
510	3,10	0,128	2,30	0,217	—0,381	1,29	—0,385	1,29	55,03	22,49	4,56	12,66	5,27	44,97	22,49
530	3,14	0,131	2,35	0,218	—0,330	1,24	—0,346	1,25	54,86	22,57	4,68	12,53	5,36	45,15	22,57
550	3,17	0,135	2,40	0,220	—0,277	1,19	—0,305	1,21	54,62	22,69	4,83	12,39	5,49	45,38	22,69

ΔG_i^0 : energia liberă a reacţiei i (kcal/g. mol), K_i : constanta de echilibru a reacţiei i; T: toluen; B: benzen, o—X: o—xilen, m-X: m-xilen şi p—X: p-xilen.

toluenului produce mai mult *p*-xilen decît *o*-xilen. Creşterea temperaturii favorizează, însă, mai mult formarea *o*-xilenului decît a *p*-xilenului, prin izomerizarea *m*-xilenului. Prin urmare, proporţia de *m*-xilen scade, iar proporţiile celorlalţi izomeri tind spre o valoare comună.

De notat că în realitate procesul global de disproporţionare mai cuprinde o serie de reacţii secundare, cum ar fi disproporţionarea xilenilor, transalchilarea toluen-trimetilbenzeni, hidrodemetilarea, cracarea [12, 13], precum şi reacţiile de condensare, care fac, o dată în plus, ca distribuţia produselor să fie mult mai largă, iar raportul benzen/xileni, cît şi randamentul să fie direct determinate de condiţiile de reacţie.

În acest sens, introducerea catalizatorilor în procesul de disproporţionare constituie un factor esenţial, întrucît, aşa cum se remarcă din analiza datelor din literatură, cel puţin două direcţii de interes major sînt determinate de folosirea acestora:

a) realizarea procesului la temperaturi cît mai scăzute, deci activitate ridicată;

b) restrîngerea numărului de produse, adică o selectivitate cît mai mare.

Evident, datele cinetice şi cele de distribuţie a produselor sînt criterii de bază în aprecierea catalizatorilor. Cinetica procesului de disproporţionare se bazează, în cele mai multe cazuri [12, 14 —16], pe un mecanism de tip Langmuir-Hinschelwood, pe două tipuri de centre active, presupunîndu-se că treapta determinantă de viteză este reacţia de suprafaţă a toluenului adsorbit. În acest caz, viteza de reacţie este dată de ecuaţia:

$$r = k \cdot \frac{k_T^2 \cdot P_T^2}{(1 + k_T P_T)^2} \qquad (I)$$

în care:

r este viteza de disproporţionare a toluenului, mol/h.g;
k — constanta de viteză, mol/g.h.;
k_T — constanta de adsorbţie a toluenului, atm^{-1};
P_T — presiunea parţială a toluenului, atm.

Această ecuaţie şi-a demonstrat valabilitatea într-o serie de cazuri şi mai mult chiar s-a considerat utilizabilă şi pentru proiectarea reactoarelor industriale.

A n e k e şi colab. [17] propun o relaţie cinetică mai complexă, avînd la bază trei modele de ecuaţii de viteză tip Hougen-Watson, a cărei formă generală este:

$$r = \frac{k_0 \exp(-E/RT)\,[P_T - (P_B \cdot P_X/k_e)^{1/2}]}{1 + k_{H_2,0}\exp(\Delta H_{H_2}/RT)P_{H_2}^n + k_{c,0}\exp(\Delta H_c/RT)P_T \cdot P_{H_2}^m} \qquad (II)$$

unde:

$n = 1/2$ sau 1
$m = 0$, 1/2 sau 1
P_i este presiunea parţială a substanţei i;
k_e — constantă de echilibru.

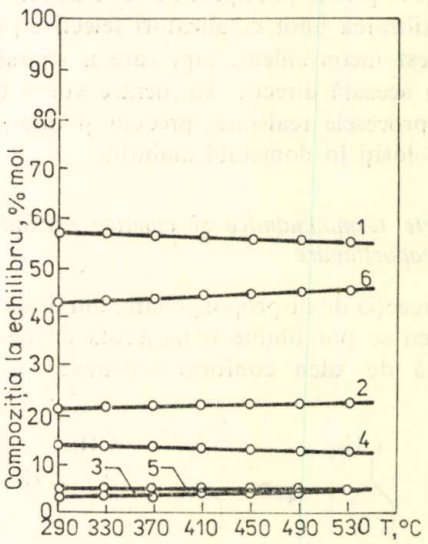


Fig. 1. Variaţia compoziţiilor de echilibru în funcţie de temperatură:
1 — toluen; *2* — benzen; *3* — *o*-xilen; *4* — *m*-xilen; *5* — *p*-xilen; *6* — produse de disproporţionare.

Toate cele trei modele consideră formarea complecşilor activi drept etapă determinantă, diferenţele între ele constînd în importanţa acordată modului de realizare a adsorbţiei hidrogenului (adsorbţie nedisociativă, respectiv disociativă) sau considerarea trecerii toluenului printr-o stare activă.

Influenţa diferiţilor parametri asupra procesului

Desigur, natura catalizatorului îşi pune amprenta asupra modului de desfăşurare a procesului. Astfel, studiile efectuate pe γ-Al_2O_3 [15] au condus la ipoteza că procesele polimoleculare nestaţionare au loc, probabil, pe centre neprotonate (Lewis), cu formare de benzen şi acumulare de produse de condensare pe catalizator, iar pe centrele protonate (Brönsted) au loc procesele polimoleculare staţionare în care se încadrează disproporţionarea toluenului după o stoichiometrie normală.

Selectivitatea şi activitatea catalizatorului faţă de reacţia de disproporţionare depind mult de schimbarea naturii chimice a suprafeţei catalitice datorită modificării sale. Modul cel mai folosit în modificarea catalizatorilor de tip zeolitic (acid solid) constă în schimbul cationic. În tabelul 2 sînt prezentate unele exemple de catalizatori modificaţi şi performanţele obţinute.

Pe baza unor date din literatura de specialitate [20, 38, 39], reiese că alumina pe care s-a depus platină sau paladiu s-a dovedit a fi mai activă decît cea pe care s-au depus metale tranziţionale.

Zeoliţii *Y* modificaţi cu metale nobile şi catalizatorii micşti (tip oxizi micşti) s-au dovedit cei mai activi, în afara faptului că sînt foarte selectivi şi stabili. La catalizatorii de tip oxizi micşti raportul dintre oxizi este factorul care determină activitatea acestora. Se poate spune că modificarea catalizatorilor ameliorează activitatea şi selectivitatea acestora. Aşadar, ar trebui să se mărească aciditatea suprafeţei prin crearea unor noi centri acizi sau intensificarea forţei centrilor existenţi.

Tabelul 2

PERFORMANȚELE UNOR CATALIZATORI DE DISPROPORȚIONARE

Catalizator inițial	Modificat (cu)	Conversie/selectivitate	C_m/C_i	Bibliografie
NaY	Ca, Co, Ni, Ca—Nd	—	> 1	[14]
$Al(OH)_2F(H_2O)_{0,52}$ + + Metal	—	20—35%/B/X ≃ 1	> 1	[18]
Al_2O_3	Pt, Pd	98,1% favorizează B	⩾ 1	[19]
Zeolit	Ca, Mg, Na, K, Cl	49%	> 1	[20, 21]
Zeolit	P	—	= 1,5—2	[22, 23]
Al_2O_3—SiO_2	pămînturile rare	19—34%/B/X < 1	⩾ 1	[24—26]
Al_2O_3—SiO_2	P, Mg	favorizează *p*-xilen	⩾ 1	[27—29]
Al_2O_3—SiO_2	La, Ce, Nd, Dy, Yb	favorizează *m*-xilen	⩾ 1	[30]
Clinoptilolit(sic)H și F	—	50%/B/X = 1	—	[31]
Mordenit + AlF_3	—	98—99%	—	[20, 32—34]
Mordenit + borat de Ti	—	50%	—	[35]
Zeolit + silicat de (Ag,Ti,Cr) + borat de (Cr, Ag)	—	44%	—	[36]
Catalizator conținînd	1,0% Mo, 2,0% Wr, 1,5% Ni și 0,5% Co	96%	—	[37]

C_m — conversia obținută cu catalizatorul modificat; C_i — conversia obținută cu catalizatorul inițial.

Disproporționarea toluenului are loc la o aciditate relativ ridicată [40, 41] în raport cu cea necesară demetilării. Astfel, zeoliții cei mai adecvați sînt cei care conțin mai puțină alumină. Este evident, însă, că dealuminizarea avansată, care are drept scop mărirea acidității Brönsted, este limitată de riscul pierderii cristalinității. Aciditatea globală favorizează activitatea catalitică, deoarece accelerează etapele intermediare prin cracarea unor complecși de suprafață mai bazici ca toluenul. Cît despre aciditatea Lewis, ea favorizează demetilarea toluenului [16, 42].

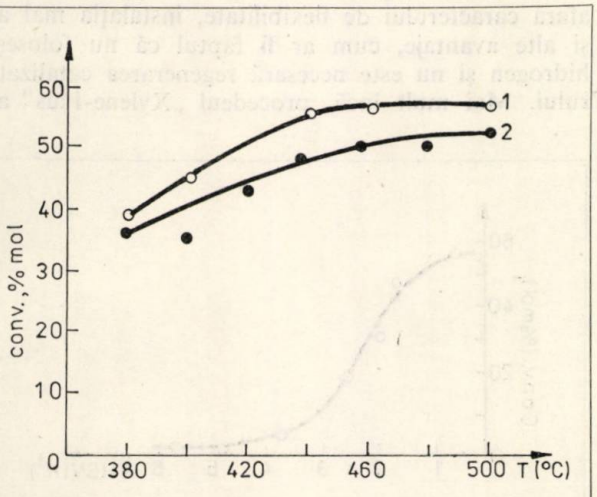


Fig. 2. Variația conversiei toluenului în funcție de temperatură (WHSV = 0,7 h^{-1}, N_2/T = 0,135 mol/mol):
1 — NaLaY; *2* — NaCeY.

Este de remarcat faptul că, în cazul catalizatorilor micști cu cea mai mare proporție de β-AlF_3 [17, 34, 43—46], aceștia manifestă cea mai mare stabilitate și o selectivitate inițială apreciabilă, deși activitatea lor este redusă față de ceilalți catalizatori.

Procesul de disproporționare depinde, însă, și de alți factori, cum ar fi: temperatura, presiunea globală a sistemului, presiunea parțială a toluenului, viteza spațială a amestecului gazos, natura gazului purtător etc.

Temperatura are o influență însemnată asupra vitezei de reacție. Ea favorizează, în general, activitatea catalitică în avantajul conversiei toluenului, după cum se observă din figura 2. În același timp, selectivitatea scade ca urmare a apariției unor reacții secundare, ca: disproporționarea xilenilor, hidrodemetilarea, cracarea etc. Aceste reacții implică un consum de xileni, ceea ce se exprimă prin creșterea raportului molar benzen/xileni (fig. 3). În cele mai multe cazuri se stabilește o valoare optimă în jurul temperaturii de 500°C [17], din cauza scăderii ponderii centrilor Brönsted, prin deshidratare peste această temperatură.

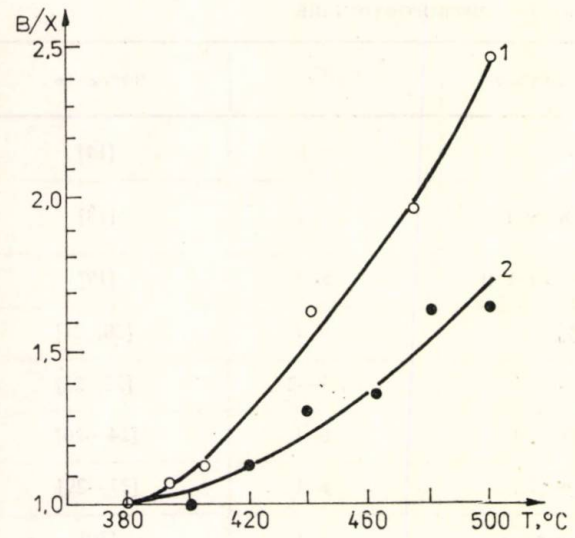


Fig. 3. Variația raportului molar benzen/xilen în funcție de temperatură (WHSV = 0,7 h^{-1}, N_2/T = = 0,135 mol/mol):
1 — NaLaY; *2* — NaCeY.

În ceea ce privește influența presiunii asupra procesului, trebuie considerat atît efectul presiunii parțiale a toluenului, cît și cel al presiunii globale a sistemului. Presiunea parțială a toluenului depinde de raportul molar al componenților din amestecul de alimentație (toluen și gaz purtător). Această presiune parțială mărește viteza de reacție pînă la saturarea centrilor activi, cînd acest efect dispare [3]. La presiuni parțiale mici, conversia toluenului crește liniar odată cu creșterea presiunii [47]. Referitor la presiunea globală, ea mărește timpul de contact, ceea ce se manifestă în mod firesc printr-o creștere a conversiei globale a toluenului și o scădere a selectivității.

Un alt factor nu mai puțin important constă în influența vitezei spațiale a amestecului de gaze în stratul catalitic. Această viteză spațială se definește, în general, ca inversul timpului de contact. Prin urmare, o creștere a acestui parametru duce la micșorarea timpului de contact, ceea ce ar antrena scăderea conversiei toluenului conform figurii 4.

Produsele de reacție și adaosurile au o oarecare influență asupra procesului. *m*-Xilenul, de exemplu, și în general xilenii, prin adsorbția lor competitivă, au tendința de a încetini viteza de reacție, în timp ce benzenul pare a nu avea efect [47]. Hidrogenul încetinește procesul, ceea ce se datorește probabil adsorbției sale pe suprafață sau formării unui complex de suprafață relativ stabil. Ultima posibilitate pare a fi mai plauzibilă dacă se presupune că descrește concentrația ionilor de carboniu produși pe suprafață în astfel de reacții.

Natura gazului purtător are o influență deosebită, care poate fi pusă în legătură cu schimbarea structurii:

Complex → Complex polimolecular și cu condensarea moleculelor în complecși catalitici.

De exemplu, ordinul de reacție și energia de activare sînt respectiv 1 și 19—24 kcal/mol, în cazul folosirii hidrogenului, și 0,5 și 13 kcal/mol, în cazul folosirii azotului drept gaz purtător. Cît despre căldura de adsorbție a toluenului, s-au găsit valorile de 10,4 și respectiv, 6,64 kcal/mol [48].

Diferențele la rezultatele obținute pot fi explicate prin accentuarea reacțiilor de cracare a toluenului, fapt ce duce la blocarea unei părți a centrilor acizi și, prin urmare, la scăderea activității catalitice.

Procedee industriale

Prima instalație de disproporționare a toluenului aparține firmei Toyo Rayon din Japonia și a fost pusă în funcțiune în octombrie 1969, la Kawazaki, cu o capacitate de 77 000 t/an toluen. Instalația are un reactor cu pat fix de catalizator regenerabil, cu o durată de funcțiune de mai mult de doi ani. Se lucrează în prezența hidrogenului, la 350—530°C și la presiunea de 10—15 atm. Benzenul are o puritate de 99,99%. Amestecul de xileni conține 20—23% *o*-, 48—55% *m*- și 23—25% *p*-izomer. În funcție de compoziția materiilor prime și de condițiile de lucru, raportul molar *B/X* poate fi variat de la 0,7 la 10. Producția instalației este de 32 000 t/an benzen și 43 000 t/an xileni (Toyo-Rayon/UOP) [48].

În același timp, pentru a satisface nevoile mereu crescînde de benzen, în primul rînd, și de xileni, firma Tatoray a dezvoltat un alt procedeu de disproporționare a toluenului. Acest procedeu folosește un reactor adiabatic cu pat fix de catalizator. Catalizatorul este pe bază de $CoO—MoO_3$ pe aluminosilicați sau alumina [1, 12, 49] și este, de asemenea, regenerabil.

În 1970, s-a pus în funcțiune o altă instalație industrială în S.U.A., la rafinăria din Houston a firmei Atlantic Richfield Company, pentru disproporționare-transalchilare, cuplată cu o instalație de reformare catalitică a benzinelor [50]. Capacitatea sa este de 10 700 t/an benzen și 101 100 t/an xileni. Datorită acestei instalații producția de hidrocarburi aromatice a crescut cu 21% la benzen și cu 83% la xilen. În afara caracterului de flexibilitate, instalația mai are și alte avantaje, cum ar fi faptul că nu folosește hidrogen și nu este necesară regenerarea catalizatorului. Mai mult încă, procedeul „Xylene-Plus" are

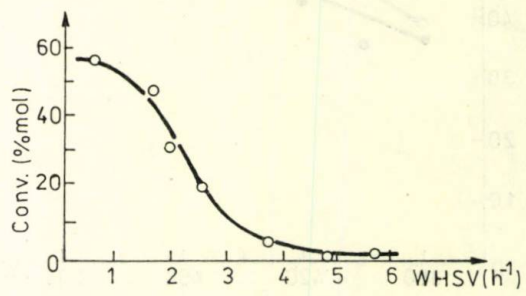


Fig. 4. Variația conversiei toluenului în funcție de viteza spațială a amestecului gazos. (Cat.: NaLaY, T = 440°C, N_2/T = 0,135 mol/mol).

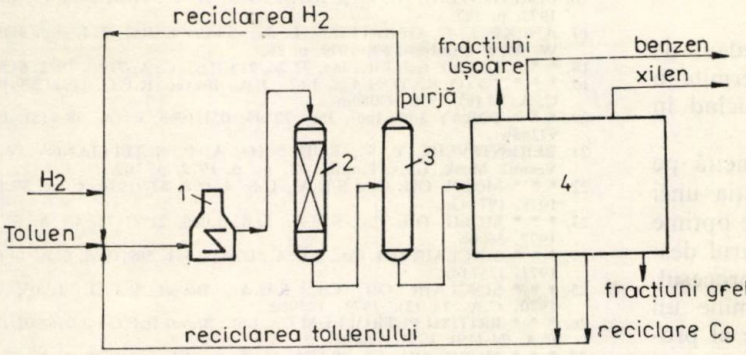


Fig. 5. Schema de principiu a procedeului Tatoray de disproporționare a toluenului [49]:
1 — dispozitiv de încălzire; *2* — reactor; *3* — dispozitiv de condensare; *4* — instalație de fracționare.

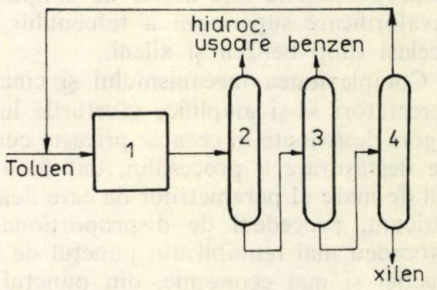


Fig. 6. Schema de principiu a procedeului continuu de disproporționare a toluenului [50]:
1 — Unitate *X*ylenes-Plus, *2*, *3* și *4* — coloane de separare.

un randament de 95—97% vol. de produse lichide, nu folosește catalizatori pe bază de metale nobile și are un cost destul de redus. Produsele de reacție nu conțin etilbenzen. Fracțiunea C_8 aromatică produsă prin procedeul „Xylene-Plus" conține 26% *p*-xilen, 24% *o*-xilen și 50% *m*-xilen. Selectivitatea înaltă în raport cu *o* și *p*-xilenul contribuie la ușurarea și economia separării.

Un alt producător de hidrocarburi aromatice, și anume Sinclair, a dezvoltat un procedeu flexibil de disproporționare-transalchilare. Randamentul în benzen și xileni este de 97%. Procedeul nu are nevoie de hidrogen din exterior. Gazul format este ars pentru a produce aburi. Catalizatorul nu este pe bază de metal nobil [2] Pe baza acestor considerații produsul se dovedește foarte economic.

Mai recent, firma Mobil Chemical a dezvoltat un procedeu industrial cuprinzînd o instalație de disproporționare a toluenului în faza lichidă (LTD), cuplată cu o altă instalație de izomerizare a fracțiunilor C_8^+ aromatice la temperatură joasă (LTI) [51]. Procedeul oferă astfel posibilități de valorificare economică a toluenului producînd benzen și, îndeosebi, *p*-xilen și *o*-xilen. Instalația LTD folosește un tip nou de catalizator zeolitic în pat fix. Disproporționarea toluenului la benzen și xileni are loc în fază lichidă, la temperatura de 500—600°F și la presiunea de 650 psig., fără folosire de hidrogen.

În afară de benzen (19,7%) și xileni (23,0%), amestecul de produse de reacție mai conține trimetilbenzeni (1,8%) și polimetilbenzeni (C_9^+:0,3%) și urme de hidrocarburi nearomatice. Conversia este de 45%

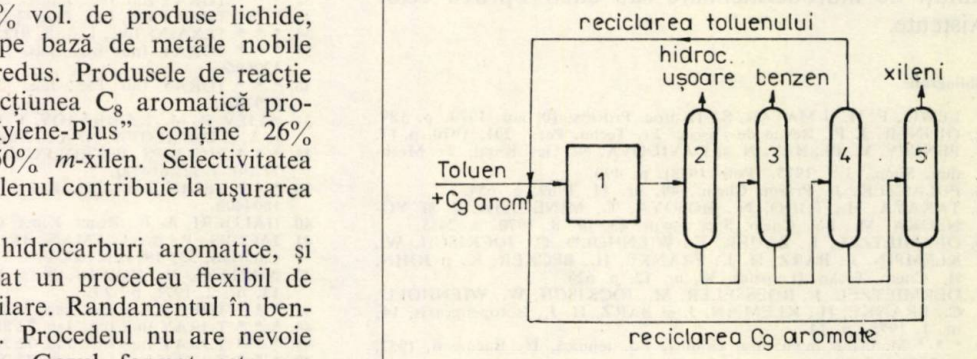


Fig. 7. Schema de principiu a procedeului continuu de transalchilare a toluenului cu hidrocarburi aromatice C_9 [50]:
1 — unitate Xylenes-Plus; *2*, *3*, *4* și *5* — coloane de separare.

și randamentul în hidrocarburi aromatice este de peste 99% în decursul întregii durate de folosire a catalizatorului. Catalizatorul folosit în disproporționare este regenerat prin încălzire la 500°C și durata sa de viață este de cel puțin doi ani. Cel al procesului de izomerizare este regenerat la temperatura de 600°C și poate funcționa timp de un an și jumătate. Avantajul cel mai important al procedeului global este selectivitatea sa ridicată. Practic, nu se formează produse nearomatice și etilbenzen. Astfel, pierderile sînt minime, ceea ce mărește randamentul în xileni, în general, și în *p*-xilen, în particular, și ușurează procedeul de purificare a *p*-xilenului.

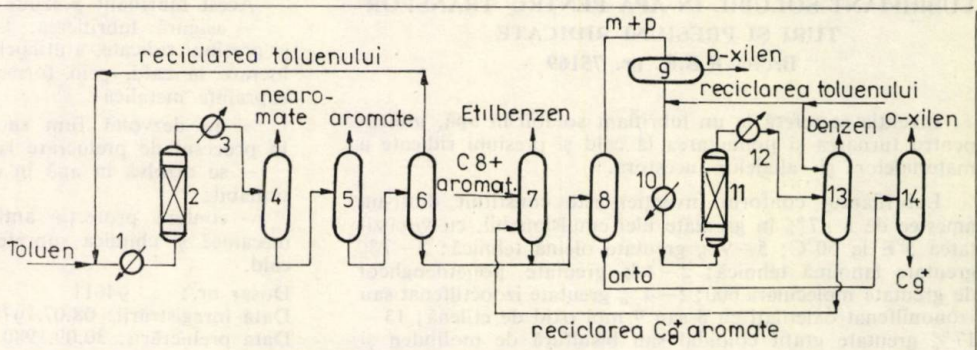


Fig. 8. Schema de principiu a procedeului Mobil Chemical de disproporționare (LTD) și de izomerizare (LTI) la temperaturi joase [51]:
1 — încălzire; *2* — reactor; *3* — răcire, *4* — *9* — separatoare; *10* — încălzire; *11* — reactor de izomerizare; *12* — răcire, *13* și *14* — separatoare.

Concluzii

După cum reiese din acest studiu, procedeul de disproporţionare este destul de simplu şi permite o revalorificare superioară a toluenului, producînd în acelaşi timp benzen şi xileni.

Complexitatea mecanismului şi cineticii incită pe cercetători să-şi amplifice eforturile în direcţia unei rigori desăvîrşite în ceea ce priveşte condiţiile optime de desfăşurare a procesului, dat fiind numărul destul de mare al parametrilor de care depinde procesul. Oricum, procedeul de disproporţionare rămîne un procedeu mai rentabil din punctul de vedere al producţiei şi mai economic, din punctul de vedere al energiei.

Introducerea zeoliţilor a dat un nou impuls dezvoltării rapide a procedeului de disproporţionare, prevăzîndu-se în viitor oprirea instalării unor noi unităţi de hidrodezalchilare sau chiar oprirea celor existente.

Bibliografie

1. LEWIS, F. H. şi MATAR, S., Hydroc. Process, **10**, ian. 1979, p. 189.
2. GIGNER, J. P., Revue de l'assoc. Fr. Techn. Petr., **201**, 1970, p. 17.
3. PENCEV, V., PESHEV, N. şi DAVIDOVA, N., Get. Katal., Tr. Mezhdun. Simp., 3rd, 1975, (Pub. 1978), p. 490.
4. POLACZEK, J., Przem. Chem., **48**, nr. 11, 1969, p. 654.
5. TAKAYA, H., TODO, N., HOSOYA, T., MINEGISHI, T. şi YONEOKA, M., Bul. Chem. Soc. Japan, **43**, nr. 8, 1970, p. 2635.
6. DERMIETZEL, J., BAUER, F., WIENHOLD, C., JOCKISCH, W., KLEMPIN, J., BARZ, H. J., FRANKE, H., BECKER, K. şi JOHN, H., Chem. Techn. (Leipzig), **30**, nr. 12, p. 626.
7. DERMIETZEL, J., ROESSELER, M., JOCKISCH, W., WIENHOLD, C., FRANKE, H., KLEMPIN, J. şi BARZ, H. J., Isotopenpraxis, **14**, nr. 1, 1978, p. 14.
8. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, **II**, Bucureşti, 1952, p. 1562 şi 1458.
9. WHUITIER, P., Le Pétrole — Raffinage et Génie Chimique, Ed. Technip. I, Paris, 1972, p. 147.
10. HANSON, K. L., ENGER, A. J., A. I. Ch. E. J., **13**, nr. 2, 1967, p. 260.
11. EVERDELL, M. H., Journ. Chem. Education, **44**, nr. 9, 1967, p. 538.
12. TAKAO, I., SEIYA, O. şi MASAKI, S. Bull. Jap. Petrol. Inst., **13**, nr. 1, 1971, p. 116.
13. RAWAT, D. S., BAWA, J. S., SHANKER, U., DABRAL, R. P. şi BHATTACHARYYA, K. K., Indian Journ. Technol., **15**, 1977, p. 144.
14. MINACEV N. M., USACEV, N. I., ISAKOV, I. I. şi BOGOMOLOV, V. I., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Himiceskaia, 1973, p. 1395.
15. BERENTSVEIG, V. V. şi RUDENKO, A. P., Vestnik Mosk. Univ. Himiia, **13**, nr. 1, 1972, p. 117.
16. BERENTSVEIG, V. V. şi RUDENKO, A. P., Neftehim., **13**, nr. 2, 1973, p. 185.
17. ANEKE, L. E., GERRITSEN, L. A., van der BERG, P. I. şi de JONG, W. A., J. Catalysis, **59**, 1979, p. 26.
18. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 215/1967, C. A. 77(9), 1972, 61501a.
19. * * * TOYO RAYON Co. Ltd., Jap., Brevet R.F.G. 1921209/1968, C. A. 72 (9), 1970, 43086m.
20. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 46, 051/1968, C. A. 78 (15), 1973, 97288w.
21. BERENTSVEIG, V. V., RUDENKO, A. P. şi TEPLIANOV, V. P., Vestnik Mosk. Univ. Himiia, **13**, nr. 6, 1972, p. 702.
22. * * * MOBIL OIL Co., S.U.A., U.S. 4, 098, 837/1976, C. A. 89 (12), 1978, 197143r.
23. * * * MOBIL OIL Co., S.U.A., U.S. 4,016, 219/1975, C. A. 87 (1), 1977, 5600b.
24. * * * SINCLAIR OIL Co., S.U.A., U.S. 3, 551, 509/1969, C.A. 74 (23), 1971, 125114z.
25. * * * SINCLAIR OIL Co., S.U.A., Brevet R.F.G. 1,905, 887, 1970, C.A. 74 (3), 1971, 12798g.
26. * * * BRITISH PETROLEUM Co. Ltd., Brevet R.F.G., 2,006.902/1969, C.A. 74 (19), 1971, 99605p.
27. * * * MOBIL OIL Co., S.U.A., U.S. 4, 182, 923/1978, C.A. 92 (7), 1980, 110639x.
28. * * * MOBIL OIL Co., S.U.A., U.S. 4,011,276/1976, C.A. 86 (12), 1977, 171064d.
29. * * * MOBIL OIL Co., S.U.A., U.S. 4, 160, 788/1978, C.A. 91 (7), 1979, 107782n.
30. * * * TEIJIN PETROCH. Ind. Ltd., Jap. Kokai Tokkyo Koho 79,151, 922/1978, C.A. 92 (11), 1980, 180804w.
31. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 213/1967, C.A. 77 (9), 1972, 61506f.
32. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 610/1968, C.A. 77 (9), 1972, 61502b.
33. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 210/1967, C.A. 77 (9), 1972, 61496c.
34. * * * TEXACO Inc., U.S. 8, 812, 197/1972, C.A. 81 (5), 1974, 25314r.
35. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 74 46, 667/1965, C.A. 79 (22), 1973, 129696s.
36. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 46, 668/1969, C.A. 79 (22), 1973, 129702r.
37. ALIEV, R. M., KAMBAROV, Y. G., ZAMANOV, A. K., GRISHKAN, I. A. şi DANILOVA, N. A., Neftehim., **17**, nr. 3, 1971, p. 395.
38. * * * PHILLIPS PETROLEUM Co., U.S. 3, 668, 265/1970, C.A. 77 (9), 1972, 61493z.
39. * * * TEIJIN Ltd., Jap. Kokai 7700, 230/1975, C.A. 86 (13), 1977, 189440h.
40. HALGERI, A. B., React. Kinet. Catal. Let., **9**, nr. 4, 1978, p. 356.
41. JACOBS, P. A., LEEMAN, H. E. şi UYTTERHOEVEN, B., J. Catalysis, 33, 1974, p. 31.
42. NORIAKI, N., YOICHI, N. şi HIROSHI, T., Bull. Jap. Petr. Inst., **13**, nr. 2, 1971, p. 205.
43. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20 209/1967, C.A. 77 (9), 1972, 61503c.
44. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 211/1967, C.A. 77 (9), 1972, 61497d.
45. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 212/1967, C.A. 77 (9), 1972, 61507g.
46. * * * TORAY Ind. Inc., Jap. 72 20, 215/1967, C.A. 77 (9), 1972, 61501a.
47. PENCEV, V., KAMAIREV, V. şi MINCEV, K., Neftehim., **19**, nr. 5, 1979, p. 672.
48. GOIDEA, N., GOIDEA, D. şi SERBAN, G., Rev. Chimie, **7**, 1973, p. 497.
49. LEWIS, F. H. şi MATAR, S., Hydroc. Process., **10**, 1979, p. 136.
50. VERDOL, J. A., Oil Gaz J., 9, 1969, p. 63.
51. GRANDIO, P., SCHNEIDER, F. H., SCHWARTZ, A. B. şi WISE, J. J., Hydroc. Process., aug, 1972, p. 85.

Intrat în redacţie: 12.III.1982

brevete

LUBRIFIANT SOLUBIL ÎN APĂ PENTRU TRANSPORTURI ŞI PRESIUNI RIDICATE

Brevet R.S.R. nr. 75169

Invenţia se referă la un lubrifiant solubil în apă, utilizat pentru turnarea şi prelucrarea la cald şi presiuni ridicate a materialelor şi aliajelor acestora.

Lubrifiantul conform invenţiei este constituit dintr-un amestec de 3—7% în greutate ulei emulsionabil, cu viscozitatea 5°E la 50°C; 5—9% greutate oleină tehnică; 3—7% greutate lanolină tehnică; 2—4% greutate polietilenglicol de greutate moleculară 600; 2—4% greutate izooctilfenat sau izononilfenat oxietilaţi cu 8 sau 9 mol oxid de etilenă; 13—17% greutate grafit coloidal sau bisulfură de molibden şi 60—64% greutate silicat de sodiu.

Acest lubrifiant prezintă următoarele avantaje:

— asigură lubrifierea, la temperaturi de circa 900°C şi presiuni ridicate, a utilajelor, maşinilor şi sculelor de prelucrare la cald, prin formarea unei pelicule uniforme pe suprafaţa metalică;

— nu dezvoltă fum sau noxe la temperaturile existente, în procesul de prelucrare la cald;

— se dizolvă în apă în orice proporţie fără a fi emulsionabil;

— conferă protecţie anticorosivă şi antiuzură termică, mecanică şi chimică suprafeţelor metalice de prelucrare la cald.

Dosar nr.: 94611
Data înregistrării: 08.07.1978
Data prelucrării: 30.09.1980

Int. Cl³: C10M1/08
Titular: Combinatul petrochimic-Teleajen. Jud. Prahova

CONSTANTIN BUDEANU
TOMA IORGA
MIRCEA RUSAN

Sinteza și acțiunea antilevurică a unor derivați de la hidrazida acidului salicilic

C.Z. 547.587.1; 547.498

În scopul obținerii unor noi substanțe cu acțiune antilevurică s-a preparat 1-salicil-4-aliltiosemicarbazida și apoi s-a ciclizat la 5-mercapto-3 (o-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazol, care în reacție cu acidul monocloracetic a condus la 5 (carboxi-metil-tio)-3 (o-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazol. S-au înregistrat spectrele în IR care au confirmat structura noilor compuși, propusă pe baza analizei chimice. S-au efectuat testările biologice ale compușilor sintetizați comparativ cu hidrazida acidului salicilic și s-a constatat că toate substanțele cercetate exercită o activitate apreciabilă de inhibare asupra dezvoltării levurilor.

With a view to obtain new substances with antilevuric action, 1-salicyl-4-alylthiosemicarbazide was prepared and then cycled to 5-mercapto-(o-hydroxyphenyl) 4-alyl-1,2,3, -triazole, which lead to 5(carboxy-methyl-thio)-3(o-hidroxyphenil)-4-alyl-1-2-4-triazole in the reaction with the monochloroacetic acid. The IR spectra prove the structure of the new compounds, suggested on the basis of the chemical analysis. The synthesized compounds were biologically tested in comparison with the salicylic acid hydrazide. All the investigated substances strongly inhibit the development of levures.

С целью получения новых веществ с антилевуринным действием был синтезирован 1-салицил-4-аллилтиосемикарбазид, затем его перевели в циклический 3-меркапто-3|о-гидроксифенил|-4-аллил-1,2,4-триазол который реакцией с монохлоруксусной кислотой привел к 5-(карбоксиметилтио)-3-(о-гидроксифенил) 4-аллил-1,2,4-триазолу. Били сняты ИК спектры которые подтвердили структуру новых соединений, предполагаемую на основе химического анализа. Проведены биологические испытания новых препаратов в сравнении с гидразидом салициловой кислоты. Найдено, что исследуемые вещества оказывают сильное ингибирующее действие на развитие левуров.

Acidul salicilic are un spectru al activității biologice foarte variat, fiind printre altele și germicid și fungicid [1].

Dintre derivații acidului salicilic un interes deosebit îl prezintă hidrazida, prin faptul că în molecula respectivă se găsesc unele centre reactive, ceea ce constituie un indiciu asupra posibilităților de a obține noi compuși, cu eventuale proprietăți biologice.

Într-o lucrare anterioară [2], plecînd de la hidrazida acidului salicilic s-au sintetizat o serie de 1-salicoil-4-ariltiosemicarbazide noi și s-a constatat că pot fi transformate în combinații heterociclice cu structură 1,2,4-triazolică.

Prof. dr. doc. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul politehnic-Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. farm. TOMA IORGA, dr. biolog. MIRCEA RUSAN, Centrul de cercetări biologice — Iași.

În altă lucrare [3], sintetizînd o nouă serie de 5-mercapto-1,2,4-triazoli-3,4-disubstituiți s-a constatat că exercită o activitate apreciabilă antilevurică.

O activitate antilevurică, de asemenea apreciată, a fost pusă în evidență [4] la o serie nouă de esteri și amide derivate de la acidul alfa-acetaminocinamic.

Unele substanțe, cu activitate antilevurică și cu toxicitate redusă, sînt preconizate și în combaterea infecțiilor provocate de *Candida albicans*, apărute în urma tratamentului cu penicilină sau alte antibiotice [5].

Sintetizînd o serie de derivați ai hidrazidei acidului *p*-clorsalicilic s-a constatat [6] că majoritatea exercită activitate antimicrobiană, antifungică și antilevurică.

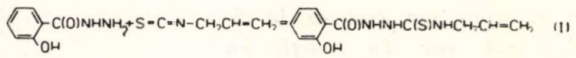
Pe de altă parte, în literatura de specialitate [7—13] se menționează că izotiocianatul de alil și unii derivați ai acestuia exercită acțiune fungicidă, antilevurică, insecticidă și antimicrobiană.

Partea experimentală

Ţinînd seama de toate acestea, în prezenta lucrare s-a urmărit sinteza unor noi derivaţi cu sulf de la hidrazida acidului salicilic, conţinînd în moleculă şi restul alilic, cu scopul de a studia relaţia dintre structură şi activitatea antilevurică.

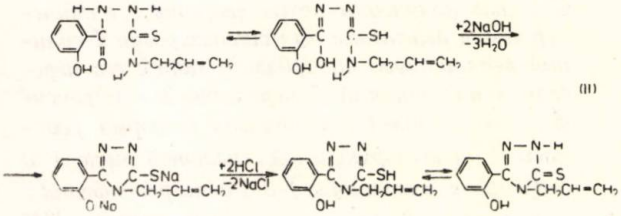
Mai întîi, din reacţia salicilatului de metil cu hidratul de hidrazină, la fierbere s-a obţinut hidrazida acidului salicilic, cu un randament mai bun şi cu o puritate mai mare decît indicaţiile din literatură [2, 14—16].

Prin încălzirea la fierbere în soluţie de alcool etilic a unui amestec echimolecular de hidrazidă salicilică şi izotiocianat de alil, s-a preparat 1-salicoil-4-aliltiosemicarbazida, după schema I.



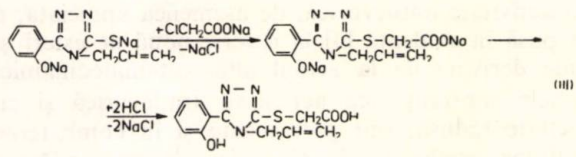
(I)

Un compus cu dublă reactivitate tion-tiolică s-a obţinut prin acţiunea unei soluţii apoase de hidroxid de sodiu 2N asupra 1-salicoil-4-aliltiosemicarbazidei şi, apoi, prin răcirea şi neutralizarea mediului de reacţie cu acid clorhidric, cînd s-a separat sub formă de precipitat 5-mercapto-3-(*o'*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolul, după schema II.



(II)

Un alt compus cu sulf avînd structură de tioeter şi conţinînd în moleculă pe lîngă nucleul triazolic, restul alilic şi grupa carboxilică a fost sintetizat prin refluxarea 5-mercapto-3-(*o'*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolului, în soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 2N, cu o cantitate echimoleculară de acid monocloracetic, neutralizat în prealabil cu o soluţie saturată de carbonat de sodiu. După răcire şi acidulare cu acid clorhidric diluat, s-a obţinut 5(carboxi-metiltio)-3-(*o'*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolul, sub formă de precipitat alb, conform schemei III.



(III)

Compuşii sintetizaţi au fost purificaţi, prin recristalizare din alcool etilic, la fierbere.

Formulele de structură, formulele brute, temperaturile de topire şi rezultatele analizelor sînt prezentate în tabelul 1.

În vederea confirmării structurilor stabilite pe baza datelor analizei chimice la compuşii sintetizaţi au fost înregistrate şi spectrele în IR.

Astfel, în spectrul hidrazidei acidului salicilic apare o bandă largă, în zona 3 300 cm $^{-1}$—2 900 cm $^{-1}$,

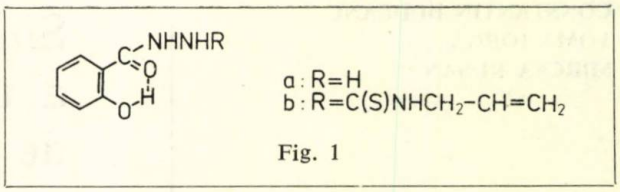
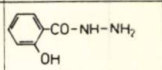
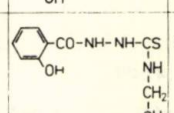
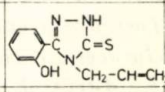
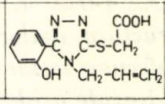


Fig. 1

TABELUL 1

Nr. crt.	Formula de structură	Formula brută	Pc. top. °C	C% Calc.	C% Găsit	H% Calc.	H% Găsit
1		$C_7H_8N_2O_2$	147–148	56,26	54,98 55,45	5,26	5,48 5,50
2		$C_{11}H_{13}N_3O_2S$	193–194	52,58	53,09 53,12	5,19	4,58 4,70
3		$C_{11}H_{11}N_3O_5$	203–204	56,65	56,19 56,35	4,76	4,36 4,37
4		$C_{13}H_{13}N_3O_3S$	147–150	53,60	54,02 53,98	4,76	4,28 4,07

datorită suprapunerii vibraţiilor grupelor NH, NH_2 şi OH fenolic. Această bandă apare largă şi datorită faptului că se formează o punte de hidrogen intramoleculară, cu un ciclu de şase atomi, între atomul de hidrogen fenolic şi atomul de oxigen din grupa carbonilică din poziţia orto a nucleului benzenic, după cum se indică în figura 1 a.

Banda de la 1 660 cm $^{-1}$ corespunde vibraţiei grupei C = O.

La 745 cm $^{-1}$ apare banda caracteristică nucleului benzenic *o*-disubstituit.

În spectrul 1-salicoil-4-aliltiosemicarbazidei, apare o bandă la 3 200 cm $^{-1}$, caracteristică grupei NH.

În regiunea 3 100—3 000 cm $^{-1}$ există o bandă largă, datorită suprapunerii vibraţiei grupelor C—H— alifatic = C—H, C—H aromatic şi —OH.

În molecula aciltiosemicarbazidei, există, de asemenea, o punte de hidrogen cu aceeaşi structură şi în cazul hidrazidei salicilice, figura 1 b, ceea ce contribuie la lărgirea benzii respective, conform figurii 1 b.

Banda de la 1 650 cm $^{-1}$ este caracteristică grupei C = O, iar pentru grupa C = S, probabil, corespunde banda de la 1 100 cm $^{-1}$.

În spectru mai există banda de la 920 cm $^{-1}$, caracteristică vibraţiei de deformare în plan a grupei = C—H, iar la 760 cm $^{-1}$ banda corespunzătoare nucleului benzoic *o*-disubstituit.

În spectrul 5-mercapto-3-(*o*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolului, apare o bandă intensă, însă largă, cu mici maxime, de asemenea largi, între 3 220 cm $^{-1}$ şi 2 700 cm $^{-1}$, datorită suprapunerei vibraţiei grupelor NH, OH—fenolic, C—H alifatic, = C—H şi C—H aromatic.

La 1 615 cm $^{-1}$, apare o bandă datorită legăturii C = H, în schimb nu apare pe la 1 660 cm $^{-1}$, ca în spectrele hidrazidei şi aciltiosemicarbazidei, banda corespunzătoare grupei C = O.

Tabelul 2

SPECTRUL ANTILEVURIC

Denumirea produsului	Termostatare, la 28°C în ore	*Pichia farinosa*			Martor	*Hansenula anomala*			Martor	*Candida albicane*			Martor	*Candida pulcher*			Martor	*Saccharomyces cerevisae*			Martor
		1 mg/ml	0,5 mg/ml	0,25 ml/mg		1	0,5	0,25		1	0,5	0,25		1	0,5	0,25		1	0,5	0,25	
1	24	−	−	−	− +	−	−	−	− +	−	−	−	− +	−	−	−	− +	−	−	−	− +
	48	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+
	72	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +
2	24	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	48	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+
	72	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +
3	24	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	48	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+
	72	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +
4	24	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	48	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+	−	−	−	+
	72	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +	−	−	−	+ +

— Foarte activă, −+ Moderat activă, + şi ++ inactivă

Pentru grupa C = S probabil corespunde banda de la 1 110 cm^{-1}. Banda de la 930 cm^{-1} este caracteristică vibraţiei de deformaţie în plan a grupei $=CH_2$, iar banda de la 750 cm^{-1} corespunde nucleului benzenic *o*-disubstituit.

În spectrul 5-(carboximetil-tio)-3-(*o*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolului, este caracteristică banda de la 1 685 cm^{-1}, care corespunde vibraţiei grupei −C = O, din gruparea carboxilică.

Spectrele în IR confirmă structura compuşilor sintetizaţi, propusă pe baza analizelor chimice.

Testarea activităţii antilevurice

Activitatea antilevurică „in vitro" a noilor substanţe sintetizate a fost testată faţă de levurile: *Pichia farinosa, Hansenula anomalas, Candida albicans, Candida pulcherima* şi *Saccharomyces cerevisiae*.

Testarea s-a făcut în soluţii de concentraţii diferite în dimetilformamidă, în aşa fel încît, prin adăugarea unui mililitru din soluţia respectivă în 30 ml de mediu de cultură, format din geloză topită, să se obţină concentraţii de 1, 0,5 şi 0,25 mg/ml.

S-au repartizat mediile ce conţin diferite concentraţii din substanţele de testat în eprubete sterile şi s-au însămînţat suspensii levurice de concentraţii 1/100, care au fost preparate, în prealabil, pe culturi de 18 ore, la temperatura de 37°C.

Includerea substanţelor de testat în mediul de cultură şi sterilizarea acestora la 115—120°C nu le alterează compoziţia chimică, întrucît temperaturile lor de topire şi descompunere sînt mult mai ridicate.

Pe de altă parte, nici dimetilformamida, adăugată în cantitate de 0,33—0,58 ml cu substanţele repective în mediul de cultură, nu influenţează dezvoltarea levurilor.

După 24, 48, 72 ore de termostatare la 28°C s-a făcut interpretarea rezultatelor care sînt trecute în tabelul 2.

Din testările efectuate s-a constatat că hidrazida acidului salicilic este activă, în toate concentraţiile, faţă de levurile studiate.

1-Salicoil-4-aliltiosemicarbazida este activă numai la concentraţii de 1 mg/ml, pentru primele patru levuri, iar faţă de *Saccharomyces cerevisiae* este activă în concentraţiile de 0,50 şi 1 mg/ml.

5-Mercapto-3-(*o'*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolul este activ, în concentraţia de 1 mg/ml faţă de *Pichia farinoasa, Candida pulcherima* şi *Saccharomyces cerevisiae*.

5-(Carboximetiltio)-3-(*o'*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolul este activ în concentraţie de 0,50 şi 1 mg/ml, faţă de *Pichia farinosa, Candida albicans* şi *Saccharomyces cerevisiae*.

Concluzii

S-a preparat 1-salicoil-4-aliltiosemicarbazida şi s-a ciclizat în mediu bazic la 5-mercapto-3-(*o*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazol, care în reacţie cu acidul monocloracetic a condus la sinteza 5(carboxi-metiltio)-3-(*o'*-hidroxifenil)-4-alil-1,2,4-triazolului.

S-au înregistrat spectrele de absorbţie în IR şi cu ajutorul acestora s-a confirmat structura, propusă pe baza analizei chimice, pentru cei trei compuşi noi sintetizaţi.

S-au efectuat testările biologice "in vitro" ale compuşilor noi sintetizaţi, în comparaţie cu hidrazida acidului salicilic, şi s-a constatat că toate substanţele cercetate exercită o activitate apreciabilă de inhibare apra dezvoltării levurilor cercetate.

Bibliografie

1. GOODMAN, L. S. şi GILMAN, A., Bazele farmacologice ale terapeuticii, ed. a II-a, Ed. medicală, Bucureşti, 1960, p. 915.
2. BUDEANU, C. şi HÎRTOPEANU, V., Lucrări ştiinţifice, Inst. pedagogic — Galaţi, vol. **IV**, 1970, p. 115.
3. BUDEANU, C., RUSU, G., COJOCARU, Z. şi RUSAN, M., Rev. Chim. **29**, nr. 12, 1978, p. 1148.
4. BUDEANU, C., IVAS, E. şi RUSAN, M., Lucrări ştiinţifice, Inst. agronomic Iaşi, Seria Agronomie, 1977, p. 71.
5. WEINSTEIN, L., Am. J. M. Sc. **214**, 1947, p. 56.
6. IORGA, T. Teză de doctorat, Bucureşti, 1974, p. 62—98.
7. MYERS, J. T., J. Am. Med. Assoc., **89**, 1927, p. 1834.
8. TATTERSFIELD, F. şi ROBERTS, A. W. R., J. of. Agricult. Science, **IV, II**, 1920, p. 199, C. 1921, **I**, p. 232.
9. MEIER, R., Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **122**, 1927, p. 129, c. 1927, II, p. 1360,.
10. KROEMER, F. şi KRAMER, B., Laudw. Jahrbb. **56**, 1921, p. 91, c. 1921, IV, p. 521.
11. KROEMER, F., Laudw. Jahrlb. **57**, I, 1923, p. 64, c. 1923 I, p. 216.
12. BUDEANU, C. H. şi BUDEANU, E., Rev. Univ. „Al. I. Cuza" şi a Inst. politeh. Iaşi, **I**, 1—2, 1954, p. 111.
13. BUDEANU, C. H. şi BUDEANU E., An. St. Univ. „Al. I. Cuza" Iaşi, s.n.s. **I, VI**, 4, 1960, p. 1141.
14. STRUNE, A., RADENHAUSEN, R., J. pr./2/, 52, 1895, p. 227.
15. KAHL, R., Z. Ver. Qübenzuek Ind. 1904, p. 1091, c. 1904, II, 1493.
16. BANDI, S., Ztschr. für phisol. Cghemie, **52**, 1907, p. 170, c. 1907, II, p. 403.

Intrat în redacţie: 8.IX.1981

recenzie

M. NEGULESCU, R. ANTONIU, G. RUSU, E. CUŞA: **Protecţia calităţii apelor**. Ed. tehnică. Bucureşti, 1982, 487 pag.

Cartea prezentată, unică în R.S.R. prin conţinut, tratează multilateral problemele controlului, prevenirii şi reducerii poluării apelor mării, rîurilor şi lacurilor, ca şi a apelor subterane.

Partea I, intitulată *Poluarea şi autoepurarea apelor* (capitolele 1. . .4), se ocupă în special cu caracterizarea diferitelor tipuri de poluare a apelor interioare (clasificate în ape subterane şi ape de suprafaţă, ultimele putînd fi fluviale sau lacustre) şi de modificare în timp, a gradului de poluare. După capitolul 1, introductiv, în capitolul 2 se descriu principalii poluanţi, clasificaţi în substanţe dizolvate (organice şi anorganice; toxice, corozive, colorate) sau în suspensie, microorganisme, energie calorică şi radioactivă, ca şi principalele surse de poluare — ape uzate, de diferite provenienţe, deşeuri solide, îngrăşăminte şi pesticide. Deosebit de extins este capitolul 3 — „dinamica poluării şi autoepurării apelor de suprafaţă" — în care se descriu modelele de propagare a poluării (difuzie moleculară, turbulentă şi longitudinală a masei şi a radioactivităţii, propagarea căldurii, diluarea) şi este caracterizat, în detaliu, fenomenul de autoepurare, sub aspectele chimic organic şi anorganic, microbian, radioactiv şi termic. După o prezentare calitativă a factorilor ce influenţează autoepurarea, se prezintă şi ilustrează, prin numeroase metode de calcul modul de prevedere cantitativă al dinamicii epurării. În continuare, sînt trataţi parametrii de caracterizare şi de evaluare, prin calcul, a calităţii apei, în aval de sursa de poluare, în funcţie de timp, de distanţă şi de regimul hidrologic. În sfîrşit, capitolul 4 tratează dinamica poluării apelor subterane şi caracterizarea ei, prin coeficienţii de dispersie longitudinal şi transversal, ca şi o întreagă gamă de măsuri, ce previn poluarea apelor subterane.

În partea a II-a (capitolele 5. . .12) — *Gospodărirea calităţii apelor interioare* — expunerea problematicii din capitolul 5 este urmată de tratarea problemei măsurării calităţii apei, în capitolul 6. Acest capitol expune multilateral modul de organizare a activităţii de cunoaştere a calităţii apelor, de localizare, programare şi efectuare a recoltării probelor de apă, de analiză a apei, de caracterizare biologică şi de prelucrare statistică a datelor privind calitatea ei. Capitolul 7 prezintă metodele de control automat al calităţii apei, atît din punct de vedere tehnic (senzori, transmitere a datelor, teledetecţie), cît şi organizatoric, relevînd avantajele deosebite ale controlului automat, în cazul înrăutăţirii brusce a calităţii. Capitolul 8, consacrat normelor de calitate a apelor, este completat de 4 anexe, ce redau, în finalul cărţii, valorile limită admisibile, după diferite standarde şi normative, în mai multe situaţii posibile. Planurile de gopodărire a calităţii apelor sînt tratate în capitolul 9, sub aspectul protecţiei calităţii pe ansamblul unui bazin hidrografic, al orientărilor de viitor şi al coeficienţilor de siguranţă necesari. Aspectele juridice, deosebit de complexe, prin efectele economice şi tehnice produse, sînt dezbătute în capitolul 10 „taxe pentru evacuarea apelor uzate", unde se dezbat modalităţile optime de plată (ca tarif, taxă sau penalizări), în funcţie de indicatorii de calitate, debitul apei de epurat, aplicarea unor sporuri pentru poluări accidentale, întreprinderi mari sau regimuri hidrologice neavantajoase, ca şi modul de dirijare a sumelor încasate. Amenajarea complexă a cursurilor de apă şi implicaţiile ei asupra regimului hidrologic şi a calităţii apei sînt discutate în al 11-lea capitol, în timp ce capitolul 12 prezintă modalităţile de prognoză — explorativă ca şi normativă — a calităţii apei.

Partea finală — a III-a — tratează problemele legate de *protecţia calităţii apelor maritime*. După o prezentare generală (capitolul 13) a poluării apelor de mare — surse, natura chimică, efectele asupra activităţii biologice şi economice — se expun, în capitolul 14, metodele specifice de analiză şi de control al calităţii apelor maritime, tratîndu-se apoi, în capitolul 15, căile de prevenire şi combatere a poluării mării în timp ce ultimul capitol (17) particularizează aceste probleme la cazul poluărilor accidentale, în zonele de litoral. Cel mai mare volum din partea a III-a este ocupat de capitolul 16, în care se prezintă şi se exemplifică numeric modul de proiectare şi realizare a conductelor de descărcarea apelor uzate în mare, prezentînd, în detaliu, studiile de teren necesare, modul de solicitare a conductelor şi soluţiile tehnologice ce pot fi adoptate. Însoţită de o bogată bibliografie şi prezentînd, la fiecare problemă discutată, standardele şi normativele existente în ţară şi peste hotare, ca şi evoluţia probabilă, în perspectivă, a fenomenelor legate de poluarea apelor şi a metodelor de prevenire, măsurare, definire şi combatere a poluării, lucrarea prezentată aduce o contribuţie importantă la protecţia calităţii apelor din R.S.R.

F. E. DANEŞ

MIRCEA IOVU
ELENA BĂDĂU

Diariltiometil eteri

C.Z. 547.569.4

Au fost sintetizați noi diariltiometil eteri, compuși ce conțin în moleculă două grupe tioeter alături de o grupă eter, de formulă generală: Ar—S—CH_2—O—CH_2—S—Ar prin reacția de condensare a bis(clormetil)eterului cu diferiți tiofenoli. Noii eter-bistioeteri au fost oxidați la sulfone cu H_2O_2 30% și CH_3COOH. S-au obținut noi diarilsulfonilmetil eteri de formulă generală: Ar—SO_2—CH_2—O—CH_2—SO_2—Ar. Tioeterii și sulfonele sintetizate au fost caracterizate prin analiză spectrală în IR, UV și de RMN. Noii compuși au fost testați din punctul de vedere al activității lor insecticide.

New diarylthiomethyl ethers compounds which contain in molecule two groups of thioethers along with an etheric group, having the general formula: Ar—S—CH_2—O—CH_2—S—Ar, *were synthesized through the condensation reaction of bis(chloromethyl) ether with different thiophenols. New ether-bisthioethers were oxidised to sulphones with* H_2O_2 *and* CH_3COOH. *New diarylsulphonylmethyl ethers were obtained, with the general formula:* Ar—SO_2—CH_2—O—CH_2—SO_2—Ar. *The thioethers and sulphones synthesized were caracterized through spectral analysis in* IR, UV *and* NMR. *New compounds were tested keeping in wiew their insecticide activity.*

Были синтезированы новые диариltиометилэфиры, содержащие в молекуле две тиоэфирные группы наряду с одной эфирной группой. Их общая формула Ar—S—CH_2—O—CH_2—S—Ar. Новые соединения синтезировались через реакцию конденсации бис(хлорметил)эфира с различными тисфенолами. Полученные эфир-бистиоэфиры окислялись в сульфоны с помощью 30% — ой H_2O_2 и CH_3COOH. Таким образом были получены новые диарилсульфонилметилэфиры общей формулы Ar—SO_2—CH_2—O—CH_2—O—Ar. Синтезированные тиоэфиры и сульфоны характеризовались ИК, УФ и ЯМР спектрометрией. Новые соединения проверялись с точки зрения их инсектицидной деятельности

În literatura de specialitate sînt menționate mai multe tipuri de compuși, care conțin în moleculă grupe eter alături de grupe tioeter.

Eter-tioeterii aromatici obținuți prin reacția de sulfurare a eterilor aromatici cu clorurile sulfului în prezența unor urme de catalizatori [1] au proprietăți importante ca: mare stabilitate termică și la oxidare și un larg interval de stare lichidă, ei putînd fi utilizați cu succes ca lubrifianți pentru motoarele avioanelor cu reacție.

Reifschneider [2] sintetizează eter-tioeteri prin reacția dintre un eter halogenat și un mercaptan în prezența unor cantități catalitice de cupru metalic, oxid cupros sau clorură cuproasă; ei au fost folosiți ca insecticide, erbicide, pesticide.

Aceleași utilizări le au și bis α-(arilfeniltio)-*p*-tolil eterii obținuți de Sonnabend [3] prin reacția dintre *p,p'*-bis (dihalometil)difeniloxidul și diferiți tiofenoli.

Avînd în vedere proprietățile conferite de reunirea în moleculă a grupelor eter și tioeter, anterior s-a realizat sinteza unor noi eter-bistioeteri [4], de formulă generală:

$$Ar-CH_2-S-C_6H_4-O-C_6H_4-S-CH_2-Ar$$

unde

$$Ar = -C_6H_5,\ -C_6H_4-CH_3(m-,\ p-),\ -C_6H_3(CH_3)_2\ (m-,\ p-),\ -C_6H_4-CH(CH_3)_2,\ Cl$$

prin reacția de condensare dintre di(*p*-tiolfenil)eterul și derivați clormetilați aromatici.

Prof. dr. MIRCEA IOVU și dr. chim. ELENA BĂDĂU, Institutul medico-farmaceutic — București. Facultatea de farmacie.

Reacția de condensare dintre fenoli și bis(clormetil) eter a format, de asemenea, obiectul unui articol anterior [5], în care s-a prezentat sinteza unor noi triseteri de formulă generală:

$$Ar-O-CH_2-O-CH_2-O-Ar$$

unde Ar = fenil nesubstituit sau substituit cu un radical alchil sau cicloalchil.

În continuarea cercetărilor anterioare s-a trecut la condensarea *bis*(clormetil)eterului cu diferiți tiofenoli, obținînd astfel o nouă grupă de compuși, ce conțin în moleculă o grupă eter și două grupe tioeter, de formulă generală:

$$Ar-S-CH_2-O-CH_2-S-Ar$$

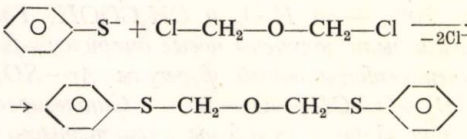
unde

$$Ar = -C_6H_3(CH_3)_2\ o-,\ m-,\ p-,\ -C_6H_4-Br,$$
$$-C_6H_4-Cl,\ -CH_2-C_6H_5$$

Sinteza noilor diariltiometil-eteri

Reacția de condensare are loc între bis(clormetil)eter și sărurile de sodiu ale tiofenolilor. Acestea au fost obținute în stare anhidră prin îndepărtarea apei, rezultată din reacția dintre tiofenoli și hidroxidul de sodiu, ca un azeotrop ternar etanol-benzen-apă [4].

Peste tiofenoxizii de sodiu anhidri, care se găsesc în mediu de etanol-benzen, parțial dizolvați, parțial sub formă de suspensie, se adaugă *bis*(clormetil)-eterul în porțiuni mici, cu agitare și răcire exterioară. Are loc atacul nucleofil al ionului tiofenoxid asupra *bis*(clormetil)eterului, cu formarea eter-bistioeterului. De exemplu:



Tiofenoxizii reacționează cu viteză relativ mare, fiind nucleofili mai puternici decît fenoxizii pe de o parte, iar pe de altă parte *bis*(clormetil)eterul este mai reactiv în reacțiile de substituție nucleofilă decît compușii clormetilați aromatici; de aceea formarea eter-bistioeterului începe chiar în momentul amestecării reactanților. Concomitent precipită și clorura de sodiu. Pentru perfectarea reacției, are loc încălzirea la reflux 1—2 ore, după care produsele de reacție sînt răcite și filtrate. Clorura de sodiu este separată de compusul organic prin spălări repetate pe filtru cu apă, după care precipitatul este spălat cu 1—2 ml etanol și uscat la vacuum.

Folosind această metodă s-a condensat *bis*(clormetil)eterul cu 3,4-dimetiltiofenolul, 2,5-dimetiltiofenolul, *p*-clortiofenolul și *p*-bromtiofenolul.

În cazul în care produsele de reacție au temperaturi de topire scăzute, separarea lor din mediul de reacție s-a făcut prin extracție cu eter. Stratul eteric a fost spălat și uscat pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea benzenului prin distilare, are loc distilarea la presiune scăzută, produsul uleios obținut cristalizînd la răcire puternică.

Oxidarea diariltiometil-eterilor la sulfone

Noii eter-bistioeteri au fost supuși în continuare oxidării.

Ca agent oxidant s-a folosit apa oxigenată în mediu de acid acetic.

Folosind un raport molar 1:2 tioeter-apă oxigenată și încălzire la reflux timp de două ore, cele două grupe tioeter au fost transformate cantitativ în grupe sulfonă, fără ca restul moleculei să sufere vreo modificare. S-au obținut astfel noi diarilsulfonilmetil-eteri de formulă generală.

$$Ar-SO_2-CH_2-O-CH_2-SO_2-Ar$$

Partea experimentală

Materii prime

Bis(clormetil)eterul a fost obținut din paraformaldehidă și acid clorosulfonic [6].

Tiofenolii, s-au obținut prin reducerea cu zinc și acid sulfuric a sulfonilclorurilor corespunzătoare, care la rîndul lor s-au obținut prin clorosulfonarea xilenilor, conform metodei lui Uhlenbrock și Slagt [7].

Obținerea noilor compuși

Condensarea *bis*(clormetil)eterului cu 2,5-dimetiltiofenolul

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 13,8 g (0,1 moli) 2,5-dimetiltiofenol, 0,4 g (0,1 moli) hidroxid de sodiu și 40 ml etanol absolut. Se încălzește la reflux pînă la reacția completă a tiofenolului cu hidroxidul de sodiu. Se adaugă 10 ml benzen și se distilă 20 ml amestec azeotrop etanol-benzen-apă.

Suspensia rămasă se răcește puternic și peste ea se adaugă în picătură, sub răcire și agitare, 5,9 g (0,2 moli) *bis*(clormetil)eter.

Amestecul de reacție se încălzește la reflux timp de 3—4 ore, cînd are loc precipitarea completă a eter-bistioeterului, concomitent cu cea a clorurii de sodiu. Se filtrează la vaccum, iar pentru îndepărtarea clorurii de sodiu se spală precipitatul pe filtru de mai multe ori cu apă, apoi cu 2 ml etanol.

După uscare s-au obținut 9,4 g di(2,5-dimetilfeniltiometil)eter cu *p. t.* 60°C. Randament 72%. După recristalizare din metanol *p. t.* 62°C.

★

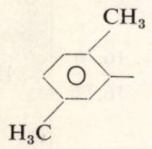
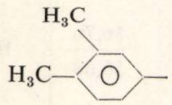
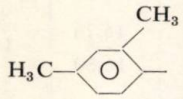
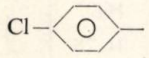
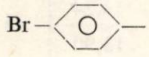
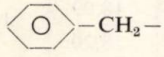
Obținerea di(3,4-dimetilfeniltiometil)eterului, di(*p*-bromfeniltiometil)eterului și di(*p*-clorfeniltometil)eterului a avut loc în mod similar.

Deoarece produsele de condensare ale *bis*(clormetil)eterului cu 2,5-dimetiltiofenolul și benziltiofenolul, avînd temperaturi de topire scăzute, cristalizează greu din amestecul de reacție, prelucrarea acestuia a avut loc astfel: după răcire amestecul de reacție, care are un aspect uleios, se extrage cu eter etilic. Stratul eteric se spală cu apă, se usucă pe $CaCl_2$ anhidră. Eterul se distilă la presiunea obișnuită iar produsul uleios se supune distilării sub presiune scăzută.

Se obțin astfel eter-bistioeterii corespunzători în stare pură, sub formă de uleiuri, care prin răcire puternică cristalizează.

Tabelul 1

Ar—S—CH_2—O—CH_2—S—Ar

Nr. crt.	Ar	Formula moleculară	C, % calculat/ găsit	H, % calculat/ găsit	S, % calculat/ găsit	*p. t.*, °C	η, %
1		$C_{18}H_{22}OS_2$ 318,47	67,92 / 68,40	6,91 / 7,16	20,13 / 20,21	62	72,00
2		$C_{18}H_{22}OS_2$ 318,47	67,92 / 68,25	6,91 / 7,11	20,13 / 20,18	67	69
3		$C_{18}H_{22}OS_2$ 318,47	67,92 / 67,70	6,91 / 6,94	20,13 / 20,24	25	58,22
4		$C_{14}H_{12}Cl_2OS_2$ 331,25	50,75 / 51,03	3,65 / 3,46	19,35 / 19,28	52	42,01
5		$C_{14}H_{12}Br_2OS_2$	40,01 / 40,34	2,87 / 2,92	15,26 / 15,31	56	30,57
6		$C_{18}H_{18}OS_2$ 280,42	66,00 / 66,41	6,21 / 6,80	22,07 / 22,14	22	57,4

Oxidarea di(2,5-dimetilfeniltiometil)eterului la di-(2,5-dimetilfenilsulfonilmetil)eter.

Într-un balon de 100 ml prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 0,63 g (0,002 moli) di(2,5-dimetilfeniltiometil)eter şi 20 ml acid acetic glacial. Amestecul se încălzeşte pînă la dizolvarea completă şi apoi se adaugă 4 ml H_2O_2 30%. Se continuă încălzirea încă 2 ore, cînd are loc formarea sulfonei sub forma unui compus cristalizat de culoare albă strălucitoare. După un repaos de 24 de ore, precipitatul se filtrează, se spală cu apă şi se usucă.

S-au obţinut 0,43 g di(2,4-dimetilfenilsulfonilmetil)-eter cu *p. t.* 149°C. Randament 78,01%.

Ceilalţi diarilsulfonilmetil eteri din tabelul 2, au fost obţinuţi în mod similar.

Aparatura şi metode de caracterizare

Determinarea carbonului şi hidrogenului s-a efectuat prin combustie în tehnica semimicro.

Determinarea sulfului s-a efectuat prin oxidarea la sulfat după K a s t e r i n a [8].

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord-75 Karl Zeiss Jena, folosind tehnica pastilării cu KBr.

Spectrele în UV au fost înregistrate cu un spectrofotometru Specord UV-Vis, Karl Zeiss Jena, la soluţii în etanol.

Spectrele de RMN au fost înregistrate cu un aparat Varian A-60 A, la soluţii în DMSO-deuterat şi avînd ca standard intern TMS.

Rezultate şi discuţii

În tabelele 1 şi 2 sînd prezentaţi noii diariltiometil-eteri şi respectiv noii diarilsulfonilmetil-eteri, formulele lor moleculare şi de structură, rezultatele analizei elementare cantitative, temperaturile de topire şi randamentele.

Din tabelul 1 se constată că noii eteri-bistioeteri au temperaturi de topire scăzute, ce depind în cazul izomerilor de poziţia radicalilor metil pe nucleele aromatice periferice.

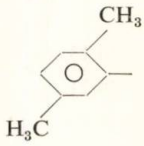
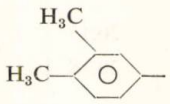
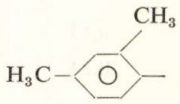
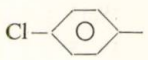
Transformarea celor două grupe tioeter în grupe sulfonă duce la o creştere considerabilă a temperaturii de topire, sulfonele avînd temperaturi de topire cu aproximativ 100°C mai ridicate decît cele ale tioeterilor de la care au provenit, (tabelul 2).

Rezultatele analizei elementare cantitative de carbon, hidrogen şi sulf confirmă formulele moleculare deduse din ecuaţiile chimice de sinteză.

Structura noilor compuşi a fost confirmată de analiza spectrală în UV, IR şi de RMN.

Tabelul 2

$Ar—SO_2—CH_2—O—CH_2—SO_2—Ar$

Nr. crt.	Ar	Formula moleculară	C, %, calculat/ găsit	H, % calculat/ găsit	S, % calculat/ găsit	p. t., °C	η, %
1		$C_{18}H_{22}O_5S_2$ 382,47	56,52 / 57,07	5,79 / 5,50	16,76 / 16,72	150	78,01
2		$C_{18}H_{22}O_5S_2$ 382,47	56,52 / 56,18	5,79 / 5,84	16,76 / 16,68	169	77,90
3		$C_{18}H_{22}O_5S_2$ 382,47	56,52 / 56,45	5,79 / 5,94	16,76 / 16,80	149	81,20
4		$C_{14}H_{12}Cl_2O_5S_2$ 395,25	42,54 / 42,78	3,06 / 3,42	16,22 / 16,28	152	74,40
5		$C_{14}H_{12}Br_2O_5S_2$ 484,17	34,72 / 35,04	2,49 / 2,60	13,24 / 13,90	171	72,02
6		$C_{16}H_{18}O_5S_2$ 354,42	54,23 / 53,68	5,08 / 5,45	18,09 / 18,20	188	80,40

Caracterizări spectrale

Spectre în infraroșu

Atît eter-bistioeterii cît și sulfonil-eterii noi sintetizați conțin în moleculă legătura eter alifatic centrală, care a fost pusă în evidență prin existența în spectru a benzilor caracteristice vibrațiilor de valență ν_{C-O}. Ele au intensități care depășesc pe toate celelalte din spectru.

După cum se vede și din figura 1, unde este reprezentat spectrul di(3,4-dimetilfeniltiometil)eterului, banda cea mai intensă din spectru se află la 1 050 cm^{-1} și ea este atribuită vibrației de valență antisimetrică a legăturii C—O în conformitate cu datele din literatură [9].

În spectrele tuturor compușilor se găsesc benzi datorate vibrațiilor ν_{C-H} de la nucleul aromatic în regiunea 3 100—3 000 cm^{-1}, numărul și poziția lor fiind determinată de natura și poziția substituenților pe nucleele aromatice periferice.

În spectrul di(3,4-dimetilfeniltiometil)eterului în această regiune există patru benzi la 3 090, 3 060, 3 040 și 3 020 cm^{-1}, ultima fiind cea mai intensă (figura 1).

Vibrațiile de valență ale grupelor CH_2, ce leagă atomii de sulf de atomul de oxigen central, produc o bandă de absorbție la 2 853 cm^{-1} pentru ν_{CH_2}vsim. și alta la 2 926 cm^{-1} pentru ν_{CH_2} asim. Tot în această regiune apar și benzile datorate vibrațiilor de valență ale grupelor CH_3 ce substituie nucleele benzenice (la 2 626 cm^{-1}, νasim., și respectiv la 2 872 cm^{-1}, νsim.).

Vibrația de deformație simetrică a grupei metil produce o absorbție slabă la 1 387 cm^{-1}. Absorbția datorată vibrației de deformație antisimetrică apare în regiunea 1450—1430 cm^{-1}, regiune în care se produc și alte absorbții, ca aceea a vibrației de forfecare a grupei CH_2 și a vibrației $\nu_{C=C}$.

Vibrația $\nu_{C=C}$, determină apariția unei benzi intense la 1 485 cm^{-1} precum și a două benzi de intensitate medie la 1 585—1 450 cm^{-1}.

Au fost identificate și benzile datorate vibrației de deformație γ_{C-H} ale atomilor de hidrogen rămași pe nucleele benzenice. În spectrele compușilor apare o bandă intensă la 810 ± 10 cm^{-1}, caracteristică nucleelor aromatice paradisubstituite sau trisubstituite asimetric.

Benzile legăturii C—S având intensitate slabă nu se pot identifica, ele aflîndu-se în regiunea 700—600

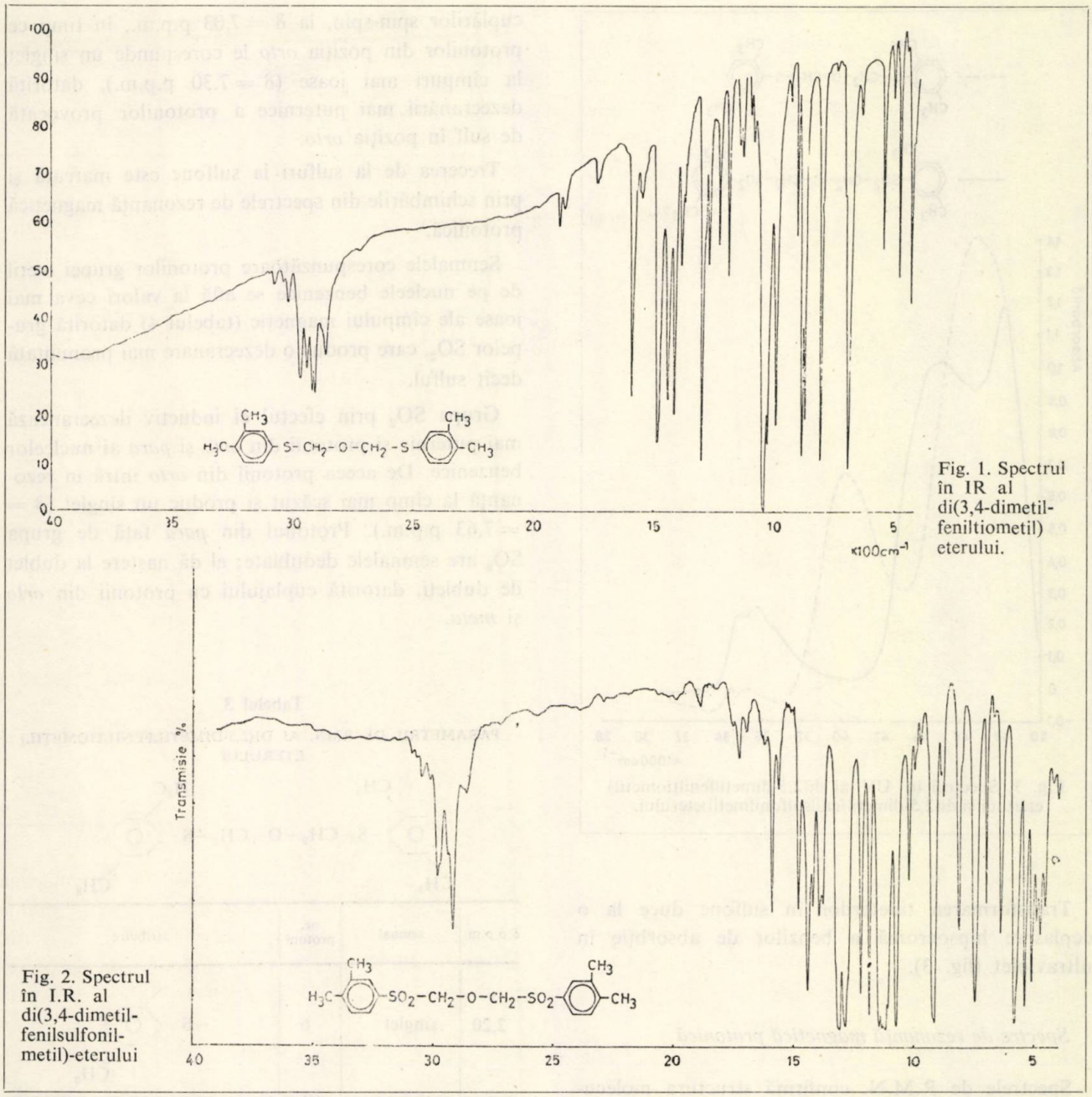


Fig. 1. Spectrul în IR al di(3,4-dimetil-feniltiometil) eterului.

Fig. 2. Spectrul în I.R. al di(3,4-dimetil-fenilsulfonil-metil)-eterului

cm^{-1} în care se produc şi alte absorbţii. În schimb în spectrele sulfonil eterilor s-au identificat benzile vibraţiilor de valenţă ale grupelor SO_2, care nu există în spectrele tioeterilor similari. Astfel banda foarte intensă de la 1 310 cm^{-1} a fost atribuită vibraţiei ν_{SO_2} asim. iar cea de la 1 150 cm^{-1} vibraţiei ν_{SO_2} sim. (fig. 2).

Spectre electronice

Spectrele de absorbţie în UV, obţinute la soluţiile etanolice ale eter-bistioeterilor din această clasă, arată absorbţii în trei regiuni: o primă regiune la lungimi de undă mici, cu un maxim de absorbţie la 213 nm, a doua regiune la lungimi de undă mai mari, cu maximum de absorbţie la 250 nm şi o a treia regiune la valori mari ale lungimii de undă, în care se pun în evidenţă două maxime de absorbţie, la 284 nm şi 291 nm (fig. 3).

Mangini şi colab. [10—11] au studiat proprietăţile de absorbţie în UV ale unor alchilfenilsulfuri, în comparaţie cu eterii corespunzători, ajungînd la concluzia că în stare fotoexcitată efectul mezomeric al sulfului este mai mare ca al oxigenului, contrar cu ceea ce se întîmplă într-o stare fundamentală sau într-o stare de tranziţie.

Ţinînd seama de studiile lui Mangini trebuie să se admită că benzile de la 250 nm din spectrele eter-bistioeterilor sînt datorate unui cromofor benzenoid numit convenţional π^6, în timp ce benzile de la 284 şi 291 nm sînt datorate cromoforului format din 6 electroni π ai nucleului benzenic şi o pereche de electroni neparticipanţi 3p ai sulfului, numit convenţional $\pi^8_{(S)}$.

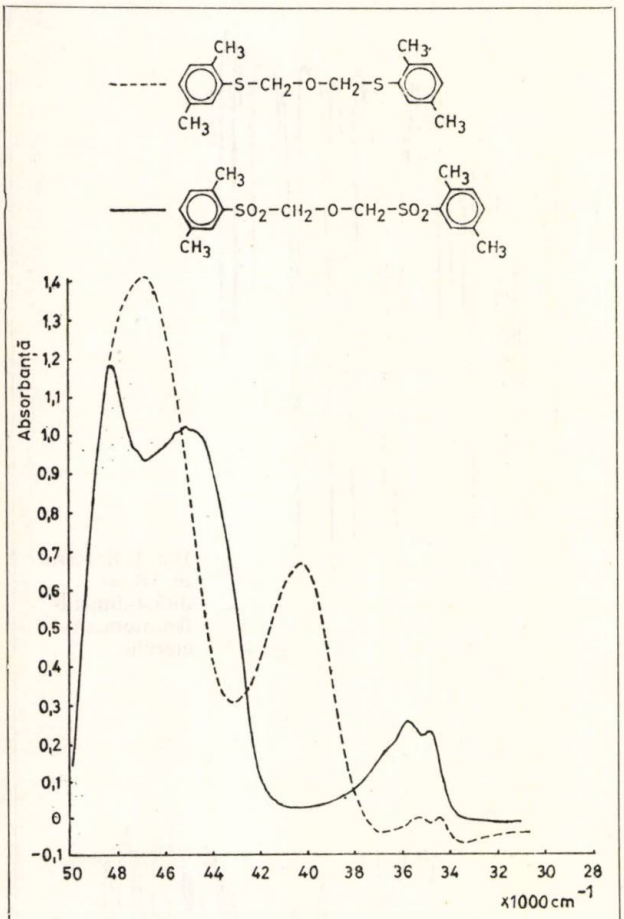


Fig. 3. Spectrul în UV al di(2,5-dimetilfeniltiometil) eterului și di(2,5-dimetilfenilsulfonilmetil)eterului.

Transformarea tioeterilor în sulfone duce la o deplasare hipsocromă a benzilor de absorbție în ultraviolet (fig. 3).

Spectre de rezonanță magnetică protonică

Spectrele de R.M.N. confirmă structura moleculară a compușilor, dedusă din ecuațiile chimice de sinteză. De exemplu, în spectrul di(2,5-dimetilfeniltiometil)eterului se află două semnale sub formă de singlet la $\delta = 2{,}20$ p.p.m. și $\delta = 2{,}36$ p.p.m., corespunzătoare grupelor metil grefate pe nucleele benzenice (tabelul 3). Semnalul de la cîmp mai înalt a fost atribuit protonilor din grupa metil din poziția *meta* față de atomul de sulf, mai puțin dezecranat decît cei din poziția *orto*.

Protonilor din grupele metilen, plasate între oxigen și sulf le corespunde un singlet la $\delta = 5{,}20$ p.p.m., la valori mai joase ale cîmpului, datorită dezecranării lor de către atomii de oxigen și sulf vecini.

Pe nucleele benzenice substituite mai există cîte trei protoni. Protonilor din poziția *meta* și *para* față de sulf le corespunde un multiplet datorită cuplărilor spin-spin, la $\delta = 7{,}03$ p.p.m., în timp ce protonilor din poziția *orto* le corespunde un singlet la cîmpuri mai joase ($\delta = 7{,}30$ p.p.m.), datorită dezecranării mai puternice a protonilor provocată de sulf în poziția *orto*.

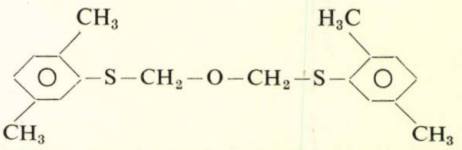
Trecerea de la sulfuri la sulfone este marcată și prin schimbările din spectrele de rezonanță magnetică protonică.

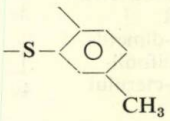
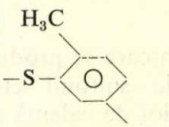
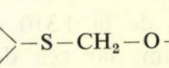
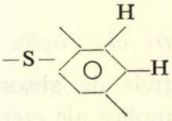
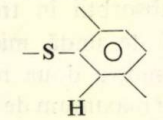
Semnalele corespunzătoare protonilor grupei metil de pe nucleele benzenice se află la valori ceva mai joase ale cîmpului magnetic (tabelul 4) datorită grupelor SO_2, care produc o dezecranare mai pronunțată decît sulful.

Grupa SO_2 prin efectul ei inductiv dezecranează mai puternic și protonii din *orto* și *para* ai nucleelor benzenice. De aceea protonii din *orto* intră în rezonanță la cîmp mai scăzut și produc un singlet ($\delta = 7{,}63$ p.p.m.). Protonul din *para* față de grupa SO_2 are semnalele dedublate; el dă naștere la dublet de dubleți, datorită cuplajului cu protonii din *orto* și *meta*.

Tabelul 3

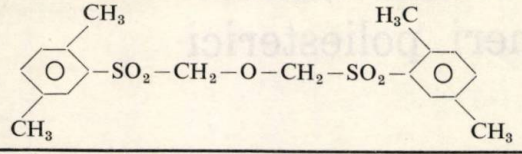
PARAMETRII DE RMN, AI DI(2,5-DIMETILFENILTIOMETIL) ETERULUI

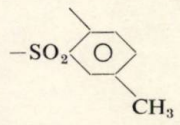
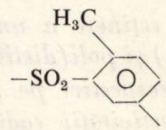
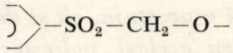
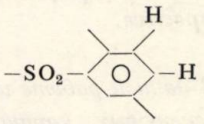
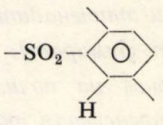


δ,p.p.m.	semnal	nr. protoni	atribuire
2,20	singlet	6	
2,36	singlet	6	
5,20	singlet	4	
7,03	multiplet	4	
7,30	singlet	2	

Tabelul 4

PARAMETRII DE RMN
AI DI(2,5-DIMETILFENILSULFONILMETIL)ETERULUI



δ,p.p.m.	semnal	nr. protoni	atribuire
2,34	singlet	6	
2,51	singlet	6	
5,05	singlet	4	
7,34	multiplet	4	
7,63	singlet	2	

Protonul din *meta* apare sub forma unui dublet.

★

Activitatea insecticidă a noilor compuşi a fost studiată în condiţii de laborator.

Doza medie letală, DL_{50}, a fost stabilită cu ajutorul metodei peliculei toxice (Krijgsman şi Berger) avînd ca test *Tribollium confusum* Dur, în vîrstă de 7—8 zile.

S-a constatat că pentru testul luat în experienţă unul dintre compuşi şi anume di(2,4-dimetilfeniltiometil)eterul are un efect toxic apropiat de al Malationului (compusul de referinţă).

Bibliografie

1. SAGAMI Chemical Center, Brevet francez, nr. 1583819, 1962.
2. REIFSCHNEIDER, W., Brevet S.U.A. 3124619, 1964.
3. SONNABEND, F. L., Brevet S.U.A. 3338976, 1967.
4. IOVU, M., BĂDĂU, E., Rev. Roumaine Chim., **16**, 1981, p. 1149.
5. IOVU, M., CÎMPEANU, GH., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 883.
6. * * * Organic Synthesis, Ed. J. Wiley, New-York, **4**, 1961, p. 101.
7. UHLENBROCK, J. H., SLAGT, M., Rec. Trav. chim., 1961, p. 1057.
8. KASTERINA, T. N., KALININA, L. S., Analiza chimică a răşinilor sintetice şi a materialelor plastice, traducere din limba rusă, Ed. tehnică Bucureşti, 1965, p. 42.
9. AVRAM, M., MATEESCU, GH. D., Spectroscopia în IR. Aplicaţii în chimia organică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966.
10. MANGINI, A., PASSERINI, R., J. Chem. Soc., 1956, p. 4954.
11. MANGINI, A., ZAULI, C., J. Chem. Soc., 1952, p. 4960.

Intrat în redacţie 4.III.1982

recenzii

* * * Proceedings of the First International Symposium on Cyclodextrins. **Lucrările primului simpozion internaţional privind ciclodextrinele 30 sept. — 2 oct. 1981.** Editor J. Szejtly, Chinoin Pharmaceutical — Chemical Works, Budapesta, D. Reidel Publishing Company, Akademiai Kiado, 1982, 560 p.

Volumul cuprinde lucrările prezentate cu ocazia primului simpozion referitor la ciclodextrine, care a avut loc între 30 sept. — 2 oct. 1981, la Budapesta, R.P. Ungară, organizat sub egida Medical Chemistry Section of the Hungarian Pharmacological Society.

Lucrările, rezultat al cercetărilor privind ciclodextrinele, sînt grupate în şase capitole.

În primele două capitole ale cărţii, se înscriu lucrările referitoare la: — chimia şi producţia ciclodextrinelor (preparare, separare, metodă rapidă de determinare, proces de dezvoltare pentru producţia de α-ciclodextrine, aspecte ale cercetării acestei substanţe în Japonia); — enzimologie, toxicologie şi metabolism (enzimologia ciclodextrinelor, metodă de testare fotometrică a activităţii de ciclizare a acestora de către glicosiltransferaze, testare biologică a absorbţiei metabolismului, biodisponibilităţii β-ciclodextrinei, studii de toxicitate a acesteia, investigări enzimatice. Capitolul III cuprinde rezultatele cercetărilor asupra aspectelor de structură şi investigările analitice ale complecşilor cu ciclodextrină. Prima parte a volumului se întregeşte cu capitolul IV, cu referiri la chimia derivaţilor de ciclodextrină, metode de preparare, analiză şi proprietăţi ale acestora.

A doua parte a volumului descrie aplicaţiile actuale şi de perspectivă ale ciclodextrinelor, în industria farmaceutică, cosmetică, la fabricarea detergenţilor şi în agricultură, grupate în două capitole, V şi VI.

Între aplicaţiile acestei categorii de substanţe în industria farmaceutică, se înscriu: schimbarea unor proprietăţi şi creşterea acţiunii unor preparate medicamentoase prin complexare cu β-ciclodextrină (schimbarea biodisponibilităţii şi solubilităţii glicoxizilor digitalici, stabilizarea uleiului de camomilă, influenţarea absorbţiei unor preparate şi substanţe medicamentoase, cum ar fi: vitamina D_3, retardarea acţiunii lidocainei, prin crearea unui depot, datorită complexării cu β-CD, reducerea efectelor secundare ale indometacinului). Alte aplicaţii ale ciclodextrinelor în industria cosmetică şi a produselor de toaletă, a detergenţilor şi în industria alimentară sînt relatate în ultimul capitol, al şaselea, descriindu-se avantajele complexării cu β-CD. Între acestea, figurează: protejarea ingredientelor active împotriva oxidării, eliminarea sau reducerea mirosurilor şi a gusturilor nedorite, a contaminării microbiene, a fibrelor sau a altor componente, a higroscopicităţii; avantaje tehnologice: stabilizarea aromelor şi a esenţelor, compoziţii standardizate, reducerea costurilor de ambalare şi depozitare, creşterea economicităţii proceselor, reducerea consumului de energie şi a manoperei.

Prin prezentarea complexă a rezultatelor cercetărilor asupra ciclodextrinelor, ca şi a multiplelor aplicaţii practice ale acestora, actuale sau de perspectivă, volumul este de un real interes pentru specialiştii din industria chimică şi alimentară, creînd premise de noi cercetări în domeniul acestor substanţe.

MARIA MARIN

ALEXANDRU CECAL
CONSTANTIN CIOBANU
MIRCEA PALAMARU

Reținerea unor cationi pe polimeri poliesterici

C.Z.: 678.741'448

În această lucrare s-a urmărit gradul de reținere a unor cationi pe doi polimeri poliesterici: poli(etilenadipat) și poli(dietilen-maleat-fumarat). Reținerea în timp a cationilor respectivi pe polimeri a fost pusă în evidență pe baza distribuției activității radioizotopilor utilizați. S-a constatat că gradul de reținere a fiecărui cation pe polimerul respectiv depinde atît de raza ionică a acestuia, cît și de greutatea molară a poliesterului utilizat. Pentru același poliester, gradul de reținere este mai mare pentru cationii mai puțin voluminoși, scăzînd apoi cu creșterea razei ionice respective.

The degree of retention of some cations on two polyesteric polymers, poly(ethyleneadipate) and poly(diethylene maleate-fumarate) was investigated. The retention in time of the respective cationites on polymers was evidentiated on the basis of the distribution of the activity of the radioisotopes used. The degree of retention of each cation on the respective polymer depends both on its ionic radius and on the molar weight of the polyester used. In the case of the same polyester, the degree of retention is higher for the smaller cations, decreasing along with the increase of the respective ionic radius.

В данной работе изучали степень задержания некоторых катионов на двух полиэфирах: поли[этиленадипинат] и поли[диэтиленмалеат-фумарат]. Задержание во времени катионов на полимерах сценивалось на основе распределения активности использованных радиоизотопов. Было констатировано, что степень задержания каждого катиона зависит как от его ионного радиуса, так и от молекулярной массы используемого полиэфира. Для одного и того же полиэфира степень задержания тем больше, чем меньше объем катиона.

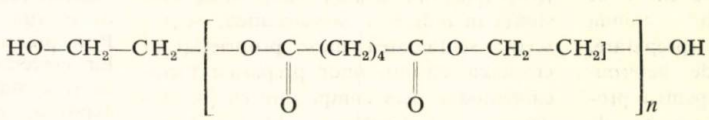
În lucrarea de față, autorii au urmărit gradul de reținere a unor cationi ai metalelor tranziționale pe polimeri de tip poliesteric, cum ar fi: poli(etilenadipat) (PEA) și poli(dietilen-maleat-fumarat) (PDMF). Studii referitoare la reținerea cationilor nemarcați de polimeri cu structură asemănătoare au apărut în ultimul timp în literatura de specialitate [1, 2]. Aceste studii indică formarea unor produse stabile, prin interacțiunea liganzilor macromoleculari cu cationii metalici în mediu neapos. De asemenea, produselor obținute le este studiată comportarea în mediu apos și rezistența la temperatură [3, 4].

În acest studiu, reținerea în timp a cationilor studiați a fost pusă în evidență pe baza distribuției activității radioizotopilor corespunzători utilizați.

Reactivii utilizați

1. Pentru reținerea cationilor metalelor tranziționale au fost utilizați următorii doi polimeri de tip poliesteric, obținuți după datele din literatură [5 — 8]

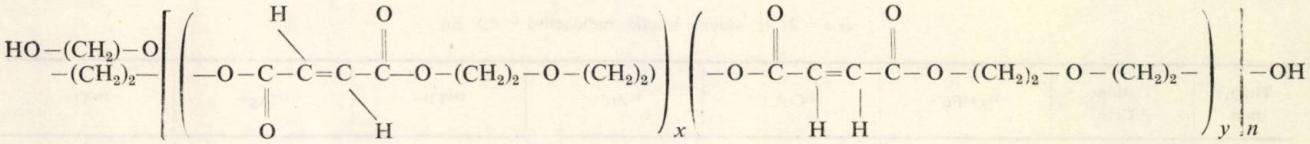
a) poli(etilenadipat) cu următoarea structură:



cu masa moleculară medie $\overline{M_n} = 2\,000$, cifră de OH $C_{OH} = 56$, cifră de aciditate $C_A = 2$ și $n = 11 — 12$;

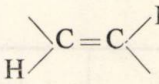
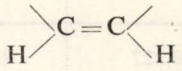
Dr. chim. ALEXANDRU CECAL, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.
Dr. chim. CONSTANTIN CIOBANU și chim. MIRCEA PALAMARU, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

b) poli(dietilen-maleat-fumarat) cu următoarea structură:



unitate structurală fumarat

unitate structurală maleat

$x/y = 1$, dovedit prin spectre RMN, cu masa moleculară medie $\overline{M_n} = 500$, $C_{OH} = 224$, $n = 2{,}12$, în care 1,06 *cis* și 1,06 *trans*, moli grupări COO/g·10^{-3} = = 8,48, moli grupări  trans/g·10^{-3} = = 4,24 și moli grupări  *cis*/g · 10^{-3} = = 4,24.

2. Au fost utilizate următoarele săruri anorganice cu cationi marcați; azotat cromic $^{51}Cr(NO_3)_3$; clorură ferică $^{55+59}FeCl_3$; clorură cobaltoasă $^{60}CoCl_2$; clorură de zinc $^{65}ZnCl_2$; azotat de argint $^{110}AgNO_3$; azotat de taliu (I) $^{204}TlNO_3$ și azotat de taliu (III) $^{204}Tl(NO_3)_3$. Toți acești izotopi au fost procurați din țară.

Oxidarea taliului monovalent la taliu trivalent s-a făcut cu brom, după care, prin precipitare cu amoniac, s-a realizat separarea hidroxidului de taliu monovalent netransformat. Precipitatul de hidroxid talic a fost uscat la 130°C, cînd a rezultat oxidul talic corespunzător. Oxidul, prin dizolvare în acid azotic 1:1, duce la azotatul talic corespunzător.

3. Dimetilformamidă p.a. (DMF), purificată prin metodele indicate în literatura de specialitate. După purificare, DMF prezintă următorul buletin de analiză; 500 p.p.m. apă, urme de acid formic și urme de dimetil amină.

Partea experimentală

Din sărurile anorganice cu cationi marcați enumerate s-au făcut soluții 10^{-3} M în DMF. Soluțiile au o activitate specifică cuprinsă între 10^{-6} și 10^{-7} Cl/ml. Apoi, din poliesterii PEA și PDMF s-au cîntărit cantități mici (pînă la un gram), care s-au introdus în eprubete separate.

Pentru fiecare tip de poliester (în cadrul unei serii de experiențe) s-au cîntărit cîte 42 de probe, care au fost dizolvate în cîte 10 ml DMF. Cele 42 de probe, pentru fiecare poliester, au fost împărțite în 7 grupe de cîte 6 eprubete fiecare. În prima grupă de cîte 7 eprubete s-a introdus o cantitate dată de soluție de sare radioactivă, corespunzătoare primului izotop, în cea de-a doua, aceeași cantitate din soluția ce conține cel de-al doilea radioizotop etc.

Experiențele s-au realizat cu 0,5 și 2 ml soluție de sare radioactivă adăugată la temperatura de 32,5°C. În momentul inițial, într-o eprubetă din cadrul fiecărei grupe, s-au introdus 10 ml apă. A precipitat un produs de interacțiune, care conține o anumită cantitate de izotop radioactiv. Produsele de interacțiune au fost filtrate, prin hîrtie de filtru bandă albastră, iar din fiecare filtrat s-a extras o probă de 1 ml, care a fost transvazată într-un creuzet de porțelan. După evaporarea la sec a soluțiilor conținute în creuzetele respective, cu ajutorul unei lămpi cu raze infraroșii, s-a trecut la determinarea separată a radioactivității reziduului din fiecare creuzet.

Pentru $^{204}Tl^{+}$ și $^{204}Tl^{3+}$ activitatea a fost măsurată utilizînd un detector Geiger-Müller pentru radiații β (3 mg/cm^2) conectat la un numărător VSP-1960, iar pentru determinarea activității reziduurilor ce conțineau ceilalți radioizotopi γ activi, s-a apelat la o sondă de scintilație cu cristal de NaI legată de un analizor monocanal NK-150. Activitatea măsurată este proporțională cu concentrația ionului radioactiv nereținut de poliester.

Celelalte probe au fost precipitate după intervale diferite de contact între poliester și ionul radioactiv: 30, 60, 90, 150 și 240 min.

Analizînd rezultatele obținute, s-a constatat că poliesterul reține o cantitate mai mare de cation radioactiv, pînă la atingerea unui echilibru, cu cît timpul de contact este mai lung.

Rezultate și discuții

Gradul de reținere a cationului radioactiv de către poliesteri se calculează cu relația:

$$\eta = \frac{A - A'}{A} \qquad (1)$$

unde A reprezintă activitatea specifică a soluției extrase din filtrat (puls/min. ml), raportată la un gram de poliester, la timpul inițial, iar A' se referă la activitatea specifică a probei filtrate după ce precipitarea s-a făcut după un anumit timp de contact între poliester și ionul radioactiv (30, 60, 120, 150, 240 min.). Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelele 1 și 2.

Analizînd rezultatele se observă că după un timp de contact poliester-ion radioactiv de 3—4 ore se ajunge practic la o constanță a gradului de reținere. De asemenea, se observă că cu cît raza ionului radioactiv este mai mică, cu atît ionul radioactiv va fi reținut mai intens de către poliester. În acest sens, gradul de reținere scade pe măsură ce crește raza ionică, adică [9]:

Tabelul 1

INTERDEPENDENȚA DINTRE GRADUL DE REȚINERE ȘI TIMPUL DE CONTACT DINTRE POLIESTERUL PEA ȘI CATIONII RADIOACTIVI LUAȚI ÎN STUDIU

a) $t = 21{,}2$; volum soluție radioactivă = 0,5 ml

Timp, min	Cation $^{51}Cr^{3+}$	$^{55+59}Fe^{3+}$	$^{60}Co^{2+}$	$^{65}Zn^{2+}$	$^{204}Tl^{3+}$	$^{110}Ag^{+}$	$^{204}Tl^{+}$
30	0,351	0,332	0,315	0,318	0,203	0,197	0,196
60	0,423	0,401	0,381	0,352	0,274	0,260	0,245
90	0,527	0,449	0,412	0,382	0,315	0,281	0,259
150	0,581	0,490	0,452	0,411	0,367	0,317	0,293
240	0,598	0,504	0,457	0,417	0,372	0,323	0,301

b) $t = 21{,}2$; volum soluție radioactivă = 2 ml

Timp, min	Cation $^{51}Cr^{3+}$	$^{55+59}Fe^{3+}$	$^{60}Co^{2+}$	$^{65}Zn^{2+}$	$^{204}Tl^{3+}$	$^{110}Ag^{+}$	$^{204}Tl^{+}$
30	0,363	0,349	0,331	0,320	0,227	0,212	0,206
60	0,442	0,421	0,411	0,377	0,290	0,285	0,277
90	0,565	0,478	0,450	0,415	0,551	0,302	0,295
150	0,612	0,525	0,498	0,460	0,369	0,347	0,311
240	0,622	0,528	0,501	0,466	0,368	0,355	0,312

c) $t = 32{,}5°C$; volum soluție radioactivă = 2 ml

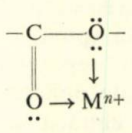
Timp, min	Cation $^{51}Cr^{3+}$	$^{55+59}Fe^{3+}$	$^{60}Co^{2+}$	$^{65}Zn^{2+}$	$^{204}Tl^{2+}$	$^{110}Ag^{+}$	$^{204}Tl^{+}$
30	0,305	0,278	0,266	0,232	0,149	0,119	0,085
60	0,372	0,342	0,329	0,296	0,198	0,157	0,142
90	0,425	0,383	0,358	0,336	0,246	0,186	0,178
150	0,476	0,429	0,392	0,370	0,291	0,235	0,205
240	0,482	0,425	0,397	0,370	0,295	0,240	0,210

$$^{51}Cr^{3+}\ (0{,}57Å) > {}^{55+59}Fe^{3+}\ (0{,}64Å) > {}^{60}Co^{2+}\ (0{,}72Å) > {}^{65}Zn^{2+}\ (0{,}74Å) > {}^{204}Tl^{3+}\ (0{,}95Å) > {}^{110}Ag^{+}\ (1{,}13Å) > {}^{204}Tl^{+}\ (1{,}44Å)$$

Gradul de reținere crește, de asemenea, cu cît poliesterul are o masă moleculară mai mare. Pentru același ion și la același timp de contact, poliesterul PEA, cu masa moleculară 2000 are un grad de reținere mai mare față de PDMF, cu masa moleculară mică, respectiv 500. De asemenea, rigiditatea macromoleculelor are un rol considerabil asupra reținerii acestor cationi. În cazul poliesterului PDMF, care are în lanțul principal legătura dublă, aceasta conferă macromoleculei o rigiditate mai mare. Spre deosebire de acesta, PEA are o catenă mai flexibilă, grupările reactive nu sînt împiedicate steric, acestea pot fi antrenate mai ușor în procesul de complexare.

Dacă se mărește cantitatea de soluție radioactivă adăugată, gradul de reținere al ionului dat de către poliester va crește, dovadă că grupările reactive sînt capabile să rețină o cantitate mai mare de cationi, pînă la un maxim de „saturare" corespunzător raportului stoichiometric: număr de grupări reactive dintr-un gram de poliester, și număr de ioni atașați de acestea.

Odată cu creșterea temperaturii, gradul de reținere a unui ion oarecare din cei luați în studiu scade, din cauza măririi agitației termice în sistemul respectiv [10]. Acesta este un fenomen specific legăturilor chimice slabe, sub 10 kcal/mol. În cazul poliesterului PEA este posibilă apariția unor legături dative de tipul:



care sînt mai puternice pentru cationii cu raze mai mici și mai slabe pentru cei mai voluminoși. Apariția unor astfel de legături a fost semnalată în literatură, prin interpretarea spectrelor de absorbție în infraroșu ale polimerilor ce au reținut anterior ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase [1]. De asemenea, este posibilă și o slabă atracție electrostatică între lanțul macromolecular și ionii reținuți, datorită faptului dă dubla legătură a grupării carbonil

Tabelul 2

INTERDEPENDENȚA DINTRE GRADUL DE REȚINERE ȘI TIMPUL DE CONTACT DINTRE POLIESTERUL PDMF ȘI CATIONII RADIOACTIVI LUAȚI ÎN STUDIU

a) $t = 21{,}2°C$; volumul soluției radioactive = 0,5 ml

Timp, min	Cation $^{51}Cr^{3+}$	$^{55+59}Fe^{3+}$	$^{60}Co^{2+}$	$^{65}Zn^{2+}$	$^{204}Tl^{3+}$	$^{110}Ag+$	$^{204}Tl+$
30	0,227	0,211	0,205	0,198	0,127	0,111	0,088
60	0,282	0,265	0,243	0,231	0,161	0,149	0,126
90	0,333	0,281	0,269	0,250	0,187	0,160	0,143
150	0,361	0,312	0,288	0,271	0,205	0,187	0,163
240	0,365	0,310	0,292	0,281	0,204	0,193	0,170

b) $t = 21{,}2°C$; volumul soluției radioactive = 2 ml

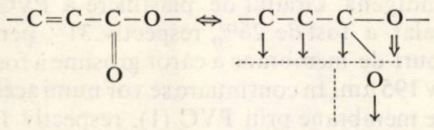
Timp min.	Cation $^{51}Cr^{3+}$	$^{55+59}Fe^{3+}$	$^{60}Co^{2+}$	$^{65}Zn^{2+}$	$^{204}Tl^{3+}$	$^{110}Ag+$	$^{204}Tl+$
30	0,255	0,244	0,230	0,212	0,157	0,133	0,120
60	0,309	0,280	0,271	0,257	0,188	0,160	0,147
90	0,341	0,305	0,288	0,276	0,203	0,182	0,158
150	0,375	0,332	0,312	0,290	0,241	0,205	0,180
240	0,388	0,340	0,310	0,293	0,249	0,210	0,190

c) $t = 32{,}5°C$; volumul soluției radioactive = 2 ml

Timp, min	Cation $^{51}Cr^{3+}$	$^{55+59}Fe^{3+}$	$^{60}Co^{2+}$	$^{65}Zn^{2+}$	$^{204}Tl^{2+}$	$^{110}Ag+$	$^{204}Tl+$
30	0,205	0,178	0,169	0,150	0,105	0,081	0,052
60	0,242	0,210	0,204	0,191	0,139	0,120	0,093
90	0,287	0,249	0,228	0,210	0,150	0,137	0,118
150	0,328	0,290	0,265	0,252	0,187	0,162	0,138
240	0,335	0,297	0,271	0,252	0,193	0,170	0,142

are un efect mezomer respingător de electroni, ceea ce va cauza „încărcarea" atomului de oxigen cu o sarcină parțială negativă. În consecință, cationii vor putea fi atrași electrostatic de către aceste sarcini negative, ceea ce va susține în plus reținerea lor pe poliester.

În cazul PDMF, electronii „*p*" de la gruparea carbonil



sînt angajați într-o conjugare $\pi - p$, ceea ce le conferă un alt nivel energetic și, deci, o altă reactivitate cu ionii metalelor studiate; după cîte se observă din tabele, o reactivitate mai scăzută.

În concluzie, se poate recomanda utilizarea unor astfel de poliesteri la reținerea unor cationi (radioactivi sau neradioactivi) aflați în diferite sisteme chimice, inclusiv în apele reziduale, cu recuperarea într-o măsură mai mare sau mai mică a acestor cationi.

Bibliografie

1. ROȘCA, I., PALAMARU, M., CIOBANU, C., GRIGORIU, G. și ȘTEFANCU, E., Bul. Inst. polit. Iași, **25**, secția 7, 1979, p. 13.
2. ROȘCA, I., PALAMARU, M., CIOBANU, C., ȘTEFANCU, E. și ROTARU, V., Bul. Inst. polit. Iași, **25**, secția 7, 1980, p. 20.
3. ROȘCA, I., PALAMARU, M., CIOBANU, C., ROTARU, V. și PĂLIE, M., Bul. Inst. polit. Iași, 1981.
4. ROȘCA, I., PALAMARU, M., CIOBANU, C., ȘTEFANCU, E. și GRIGORIU, G., Bul. Inst. Polit. Iași, sub tipar, 1981.
5. WILLIAM, C. K., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1965, p. 1019.
6. LYMAN, J. D., Rev. Macrom. Chem., **1**, 1966, p. 191.
7. WILLIAM, F., ABBATE, W. F. și ULRICH, H., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1969, p. 1929.
8. CIOBANU, C., Teză de doctorat, Inst. de chimie macromoleculară, „Petru Poni", Iași, 1979.
9. * * * „Handbook of Chemistry and Physics" 55 th, Edition, Editor, R. C. Weast, CRC Press Inc., Chicago, 1974.
10. MILLER, W. G., și SAUNDERS, A. S., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1969, p. 1277.

Intrat în redacție: 27.II.1982

PETRE MERCEA

Difuziunea H_2 și D_2 prin policlorură de vinil

C.Z. 678.743.2: 66.063.2: 546.11

S-au determinat parametrii de difuziune ai H_2 și D_2 prin două tipuri de membrane de PVC diferit plastifiate prin metoda difuziunei staționare. S-a pus în evidență faptul că gradul de plastifiere determină atît temperatura de vitrifiere a polimerului cît și mărimea efectelor izotopice în procesele de difuziune și solvire a H_2 și D_2 în polimer. Rezultatele obținute sînt interpretate cu ajutorul teoriei volumului liber.

H_2 and D_2 diffusion parameters for two differently plastified poly (vinylchloride) sheets were measured by the steady state diffusion method. The degree of plastifiation determines both the glass transition temperature of the polymer and the amplitude of the isotopic effects for the diffusion and solvation processes of H_2 and D_2 in the polymer. The results are discussed according to the Free Volume Theory.

Были определены параметры диффузии H_2 и D_2 через две мембраны из различным образом пластифицированного ПВХ. С этой целью использовался метод стационарной диффузии. Выявлено, что степень пластификации влияет как на температуру стеклования полимера, так и на величину изотопного эффекта в процессе диффузии и растворения H_2 и D_2 в полимере. Полученные результаты интерпретируются с помощью теории свободного объема.

Difuziunea H_2 și D_2 prin membranele de PVC are loc datorită existenței unui gradient de concentrație între cele două fețe ale membranei. Pentru a se caracteriza procesul de difuziune este necesară cunoașterea coeficienților de permeabilitate, difuziune și solubilitate ai H_2 și D_2 în polimer și a parametrilor de care depind acești coeficienți. În lucrare acești „parametrii de difuziune" au fost determinați prin metoda difuziunii staționare care permite aflarea, în condiții izoterme, a cantității de gaz ce traversează membrana în unitatea de timp [1]. Instalația experimentală, modul de lucru și relațiile teoretice utilizate au fost prezentate într-o lucrare anterioară [2], relațiile finale care permit calcularea parametrilor de difuziune fiind:

$$P + \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{d}{A(p - p_0)}, \ cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot atm \qquad (1)$$

$$D = \frac{d^2}{6\theta}, \ cm^2/s \qquad (2)$$

$$S = \frac{P}{D}, \ cm^3 gaz/cm^3 \ polimer \ (la \ 1 \ atm) \qquad (3)$$

unde:

P, D și S sînt coeficienții de permeabilitate, difuziune și solubilitate;

$\frac{dQ}{dt}$ — cantitatea de gaz ce trece prin membrană; în unitatea de timp, $\frac{cm^3}{s}$;

d — grosimea membranei, cm;

$p - p_0$ gradientul de presiune, atm;

θ — timpul de întîrziere, s;

A — aria membranei, cm^2.

Membranele de polimeri studiate au fost de proveniență indigenă. Gradul de plastifiere a PVC ului cu dioctilftalat a fost de 26% respectiv 31% pentru cele două tipuri de membrane a căror grosime a fost de 320 respectiv 195 μm. În continuare se vor numi aceste două tipuri de membrane prin PVC (1), respectiv PVC (2). Hidrogenul folosit a avut o puritate mai mare de 99% iar deuteriul de peste 98%, fiind preparat prin reacția dintre D_2O (99,75%) și Na metalic în exces. Cele două gaze stocate sub presiune în vase metalice, au fost uscate de eventualele urme de apă prin trecerea lor peste site moleculare răcite la temperatura azotului lichid.

Rezultate experimentale

Într-o primă etapă s-au determinat permeabilitatea, difuzivitatea și solubilitatea H_2 și D_2 în PVC (1) și PVC (2) la temperatura de 23°C. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Fiz. PETRE MERCEA, Institutul de tehnologie izotopică și moleculară — Cluj-Napoca.

Tabelul 1

PARAMETRII DE DIFUZIUNE AI H_2 ŞI D_2 PRIN PVC (1) ŞI PVC (2) LA 23°C

Tip PVC	Gaz	P ($cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot s \cdot atm$) $\times 10^9$	D, (cm^2/s) $\times 10^{-7}$	S (la 1 atm) ($cm^3 gaz/cm^3$ polimer) $\times 10^{-2}$
PVC (1)	H_2	33,8	12	2,8
	D_2	30,3	8,9	3,4
PVC (2)	H_2	68	25	2,6
	D_2	64	22	2,95

Se constată că, la 23°C, toţi parametrii de difuziune ai H_2 şi D_2 prin PVC plastifiat prezintă un efect izotopic, mărimea efectului izotopic fiind invers proporţională cu gradul de plastifiere.

În continuare, lucrînd în intervalul de temperatură 276—326 K, s-a urmărit dependenţa coeficienţilor P, D şi S de temperatură. Rezultatele obţinute sînt prezentate în diagrame tip Arhenius în figurile 1 — 3.

Difuziunea gazelor prin polimeri fiind un proces activat termic, dependenţa parametrilor de difuziune de temperatură este dată de relaţiile următoare [3]:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{kT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{kT}\right)$$

unde:

E_P, E_D sînt energiile de activare ale permeaţiei şi a difuziunii;

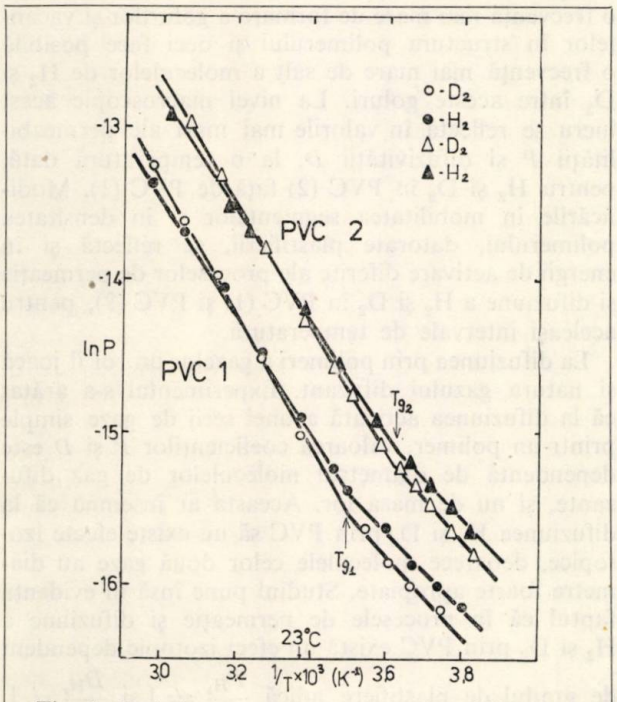


Fig. 1. Variaţia cu temperatura a permeabilităţii H_2 şi D_2 prin PVC (1) şi PVC (2).

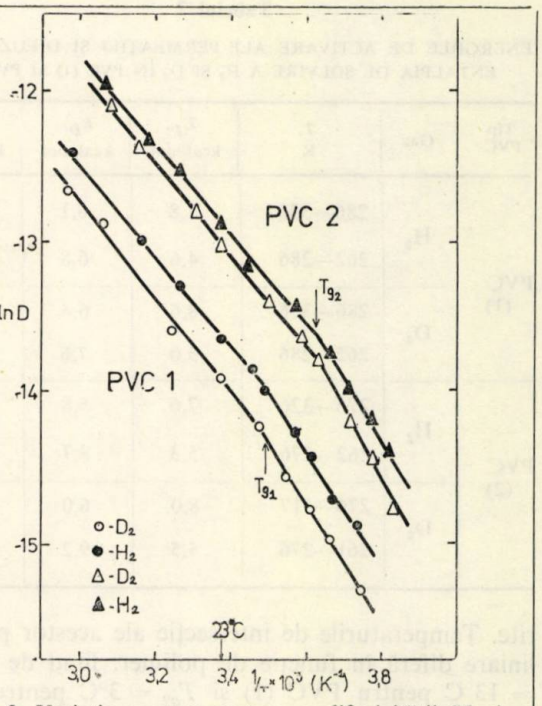


Fig. 2. Variaţia cu temperatura a difuzivităţii H_2 şi D_2 prin PVC (1) şi PVC (2).

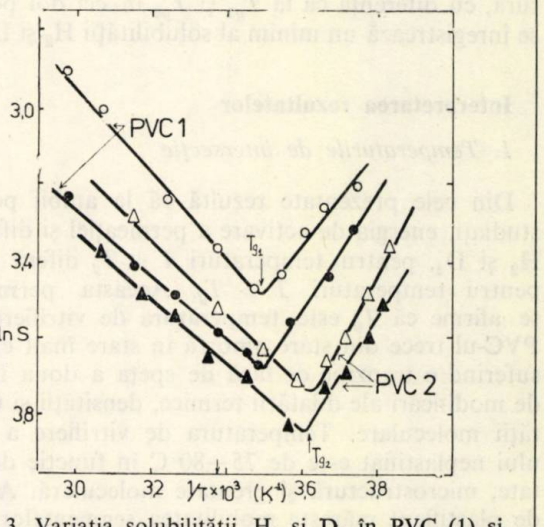


Fig. 3. Variaţia solubilităţii H_2 şi D_2 în PVC (1) şi PVC (2) cu temperatura.

ΔH_s — entalpia de solvire;
P_0, D_0 şi S_0, — valorile lui P, D şi S pentru T_0;
T — temperatura de lucru;
k — constanta Boltzmann.

Valorile energiilor de activare şi ale entalpiei de solvire au fost calculate, pe intervale de temperatură, din panta dreptelor din figurile 1, 2 şi 3, iar P_0, D_0 şi S_0 prin extrapolarea la $T \to \infty$ a porţiunilor liniare corespunzătoare. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Din figurile 1 şi 2 şi din tabelul 2 se constată că dependenţa de temperatură a permeabilităţii şi difuzivităţii are tendinţa de a urma două porţiuni liniare avînd pante şi corespunzător energii de activare dife-

Tabelul 2

ENERGIILE DE ACTIVARE ALE PERMEAȚIEI ȘI DIFUZIUNII ȘI ENTALPIA DE SOLVIRE A H_2 ȘI D_2 ÎN PVC (1) ȘI PVC (2)

Tip PVC	Gaz	T, K	E_P, kcal/mol	E_D, kcal/mol	H_S, kcal/mol
PVC (1)	H_2	286—336	7,8	6,1	1,7
		262—286	4,6	6,8	—2,7
	D_2	286—336	8,6	6,4	2,2
		262—286	5,0	7,6	—2,2
PVC (2)	H_2	276—326	7,6	5,8	1,7
		262—276	5,3	8,7	—2,8
	D_2	276—317	8,0	6,0	1,9
		261—276	5,5	9,2	—3,5

rite. Temperaturile de intersecție ale acestor porțiuni liniare diferă în funcție de polimer, fiind de $T_{g1} = 13°C$ pentru PVC (1) și $T_{g2} = 3°C$ pentru PVC (2), atît pentru H_2 cît și pentru D_2. O situație similară se constată la dependența solubilității de temperatură, cu diferența că la T_{g1} și T_{g2} în cei doi polimeri se înregistrează un minim al solubilității H_2 și D_2-ului.

Interpretarea rezultatelor

1. Temperaturile de intersecție

Din cele prezentate rezultă că la ambii polimeri studiați, energia de activare a permeației și difuziunii H_2 și D_2, pentru temperaturi $T < T_g$ diferă de cea pentru temperaturi $T > T_g$. Aceasta permite să se afirme că T_g este temperatura de vitrifiere unde PVC-ul trece din stare amorfă în stare înalt elastică, suferind o tranziție de fază de speța a doua însoțită de modificări ale dilatării termice, densității și mobilității moleculare. Temperatura de vitrifiere a PVC-ului neplastifiat este de 75—80°C în funcție de puritate, microstructură și greutate moleculară. Adaosul de plastifiant mărește mobilitatea segmentelor moleculare, micșorează densitatea polimerului și reduce temperatura de vitrifiere. În conformitate cu teoria volumului liber există o relație de proporționalitate intre T_g și fracțiunea de volum ce revine plastifiantului în polimer [4, 5]. În cazul lucrării de față, considerînd că PVC-ul neplastifiat are $T_g = 75°C$ iar densitatea PVC-ului și dioctilftalatului este de 1,4 respectiv 0,985 g/cm³, această dependență este ilustrată în figura 4.

2. Permeația și difuziunea

PVC-ul este un polimer amorf în care difuziunea gazelor simple are loc, în sensul gradientului de concentrație, ca urmare a mișcării cooperative a moleculelor de gaz și a segmentelor de polimer [4]. Este în general acceptat că în acest tip de difuziune valoarea efectivă a permeabilității și difuzivității depinde de temperatură, natura polimerului și cea

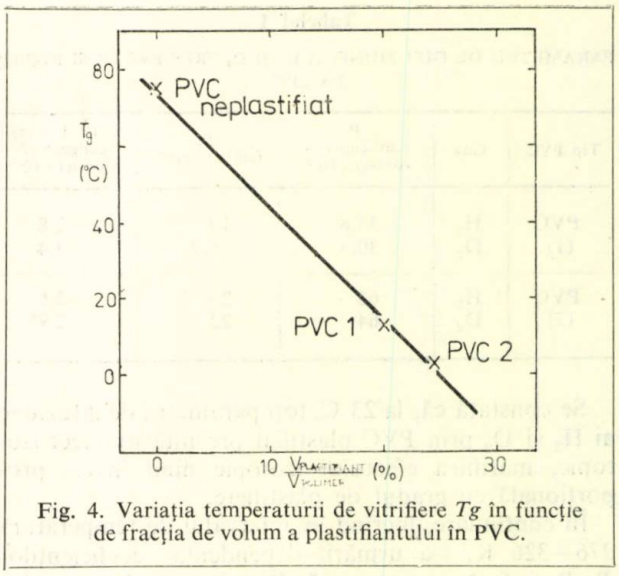


Fig. 4. Variația temperaturii de vitrifiere Tg în funcție de fracția de volum a plastifiantului în PVC.

a gazului difuzant. Pe baza datelor din tabelele 1 și 2 se vor analiza pe rînd acești factori.

Dependența de temperatură a coeficienților de permeație și difuziune ai H_2 și D_2-ului prin membranele de PVC studiate este exponențială, figurile 1 și 2. Valoarea energiilor de activare asociată acestor procese depinde atît de natura și starea fizică a polimerului, cît și de natura gazului difuzant. Alura dependenței de temperatură a coeficienților P și D pentru cele două tipuri de PVC este asemănătoare. Aceasta este un indiciu că, în domeniul studiat, plastifierea nu aduce cu sine modificări fundamentale în mecanismele de permeație și difuziune, avînd doar un rol determinant asupra valorii lui P și D. În membranele de PVC (2) mai puternic plastifiate decît PVC (1) mobilitatea segmentelor moleculare ale polimerului este mai mare. Aceasta determină o frecvență mai mare de formare a golurilor și vacanțelor în structura polimerului și deci face posibilă o frecvență mai mare de salt a moleculelor de H_2 și D_2 între aceste goluri. La nivel macroscopic acest lucru se reflectă în valorile mai mari ale permeabilității P și difuzivității D, la o temperatură dată, pentru H_2 și D_2 în PVC (2) față de PVC (1). Modificările în mobilitatea segmentelor și în densitatea polimerului, datorate plastifierii, se reflectă și în energii de activare diferite ale proceselor de permeație și difuziune a H_2 și D_2 în PVC (1) și PVC (2), pentru aceleași intervale de temperatură.

La difuziunea prin polimeri a gazelor un rol îl joacă și natura gazului difuzant. Experimental s-a arătat că la difuziunea activată a unei serii de gaze simple printr-un polimer, valoarea coeficienților P și D este dependentă de diametrul moleculelor de gaz difuzante, și nu de masa lor. Aceasta ar însemna că la difuziunea H_2 și D_2 prin PVC să nu existe efecte izotopice, deoarece moleculele celor două gaze au diametre foarte apropiate. Studiul pune însă în evidență faptul că în procesele de permeație și difuziune a H_2 și D_2 prin PVC există un efect izotopic dependent de gradul de plastifiere adică $\frac{P_{H_2}}{P_{D_2}} \neq 1$ și $\frac{D_{H_2}}{D_{D_2}} \neq 1$, tabelul 3.

Tabelul 3

EFECTE IZOTOPICE LA DIFUZIUNEA ŞI SOLVIREA IZOTOPILOR HIDROGENULUI ÎN PVC LA 23°C

Tip de PVC	$\frac{P_{H_2}}{P_{D_2}}$	$\frac{P_{H_2}}{P_{T_2}}$	$\frac{D_{H_2}}{D_{D_2}}$	$\frac{S_{H_2}}{S_{D_2}}$
PVC (1)	1,11	—	1,35	0,83
PVC (2)	1,06	—	1,14	0,88
PVC neplastifiat [7]	1,16	1,25	—	—

Răspunzător de acest fapt, semnalat şi la alţi polimeri [6, 7] poate fi diferenţa de masă dintre moleculele de H_2 şi D_2, în sensul că masei mai mari a deuteriului îi corespunde o frecvenţă mai mică de salt între golurile din structura polimerului decît frecvenţa de salt a hidrogenului. Această observaţie este întărită şi de faptul că în PVC neplastifiat efectul izotopic al permeaţiei tritiului $\frac{P_{H_2}}{P_{T_2}} = 1{,}25$ este mai mare decît cel al permeaţiei deuteriului $\frac{P_{H_2}}{P_{D_2}} = 1{,}16$ [7].

3. Solubilitatea

În procesul de solvire a gazelor simple în PVC sînt implicate în principal două mecanisme [5]. În PVC-ul neplastifiat existenţa unor zone cu densitate mai mică de polimer constituie echivalentul unor goluri preexistente în care solvirea gazului prin inserţie este favorizată. De asemenea, gazul se mai solvă substituţional în vacanţele create, între segmentele de polimer adiacente, prin fluctuaţia termică. Solubilitatea H_2 şi D_2 în membranele de PVC studiate este mai mică decît în polimerul neplastifiat şi descreşte prin adăugarea de plastifiant, (tabelul 3). Aceasta se datorează faptului că adaosul de plastifiant reduce numărul de goluri preexistente în care e posibilă solvirea gazului prin inserţie.

Dependenţa de temperatură a solubilităţii H_2 şi D_2 în polimerii studiaţi a fost prezentată în figura 3. Se constată că în jurul temperaturii de vitrifiere T_g a celor doi polimeri, solubilitatea H_2 şi D_2 are un minim iar în domeniile de temperatură $T < T_g$ şi $T > T_g$ prezintă variaţii de sens invers cu temperatura.

Sub temperatura T_g, mobilitatea segmentelor moleculare ale polimerului este redusă şi există multe goluri în care solvirea gazului este posibilă. Procesul de inserţie a moleculelor de H_2 şi D_2 în aceste goluri fiind exoterm, $\Delta H_s < 0$, solubilitatea lor în polimer creşte cu scăderea temperaturii. Peste temperatura T_g, mobilitatea segmentelor macromoleculare creşte, numărul de goluri scade mult iar solvirea are loc cu precădere prin substituirea moleculelor de H_2 şi D_2 în vacanţele formate prin fluctuaţia termică a segmentelor de polimer. Procesul de solvire devine endoterm, $\Delta H_s > 0$, deoarece numărul de vacanţe disponibile creşte cu creşterea temperaturii. Valorile mici ale entalpiilor de solvire, tabelul 2, dovedesc că solvirea H_2 şi D_2 în PVC are loc sub formă moleculară, avînd un caracter fizic.

Procesul de solvire a H_2 şi D_2 în cele două tipuri de polimer este însoţit de un efect izotopic invers celui semnalat la permeaţie şi difuziune $\frac{S_{H_2}}{S_{D_2}} < 1$. Dacă în procesul de solvire masei mai mari a moleculei de deuteriu se asociază un timp mediu petrecut în golurile din structura polimerului mai lung decît timpul petrecut de H_2, acest fapt poate fi responsabil de valoarea mai mare a solubilităţii D_2 decît a H_2 în ambii polimeri.

Concluzii

Rezultatele obţinute asupra difuziunii H_2 şi D_2 prin cele două tipuri de membrane de PVC plastifiat au fost interpretate fenomenologic cu elemente din teoria volumului liber [4, 5]. S-a arătat că în condiţii constructive şi termodinamice date, cantitatea de gaz ce difuzează prin membrane depinde de gradul de plastifiere a polimerului. Difuziunea H_2 şi D_2 prin PVC este însoţită de un efect izotopic dependent şi el de gradul de plastifiere. Solubilitatea H_2 şi D_2 în membranele de PVC este mică. Procesul de solvire a H_2 şi D_2 nu modifică proprietăţile polimerului, şi este însoţit de un efect izotopic invers celui al permeaţiei şi difuziunii.

Din cele prezentate în lucrare reiese că este posibilă separarea H_2 de D_2 din amestecul binar, prin difuziune activată prin PVC. Ştiind că parametrii structurali şi termodinamici acţionează diferit asupra efectului izotopic şi a cantităţii de gaz difuzată prin polimer, la abordarea efectivă a problemei separării trebuie acţionat în sensul optimizării procesului de difuziune selectivă a H_2 şi D_2 pentru obţinerea celui mai bun randament de separare.

Bibliografie

1. TOBOLSKY, A. V. şi MARK, H., Polymer Science and Materials, Wiley, New-York, 1971, p. 249—255.
2. MERCEA, P., în curs de apariţie în Rev. Chim. 33, nr. 5, 1982, p. 435.
3. BARRER, R. M., Diffusion in and through Polymers, Cambridge Univ. Press, London, 1941.
4. CRANK, J. şi PARK, G. S., Diffusion in Polymers, Academic Press, London, 1968.
5. BARRER, R. M., MALLINDER, R. şi WONG, P. S. L., Polymer, 8, 1967, p. 321.
6. MERCEA, P., Simpozion „Progrese în fizică", Cluj-Napoca, 19—21, iunie 1980.
7. EVANS, F. P. şi colab. Raport A.W.R.E. Nr. 0—45/63, 1963.

Intrat în redacţie: 30.X.1981

GHEORGHE IONESCU
FLORICA MATEI
ALEXANDRU DUCA

Contribuţii la studiul cinetic al reacţiei eterogene CN^- (soluţie)—O_3 (gaz). I

C.Z.: 546.214:546.267

Pentru studiul cinetic al reacţiei eterogene CN^- (soluţie)—O_3 (gaz), în această notă au fost abordate următoarele probleme: analiza O_3 în fluxul de oxigen ozonat; relaţia dintre concentraţia ozonului şi debitul de oxigen; adaptarea a două metode de analiză a CN^- din soluţie, şi anume: cu un senzor cian-selectiv şi cinetic, pe baza reacţiei indicator acid galic-oxigen-Co^{2+}; efectul de antrenare cu aer a CN^- din soluţie, sub formă de HCN.

For the kinetical study of the heterogeneous reaction CN^-(solution)—O_3(gas), the following problems were investigated: ozone analysis in the ozonized oxygen flow; the relation between the ozone concentration and the oxygen discharge; the adaptation of two methods for the cyanide determination, using a cyanide selective sensor and kinetically, on the basis of the indicator reaction gallic acid-oxygen-Co^{2+}; the ventilation effect of the CN^- from solution, in the form of HCN.

Для кинетического изучения гетерогенной реакции CN^- [раствор] — O_3 [газ], в первой части работы обсуждались следующие проблемы: анализ озона в озонированном кислородном потоке; соотношение между концентрацией озона и расходом кислорода; разработка двух методов анализа CN^- в растворе, а именно при помощи селективного электрода и кинетическим способом, на основе индикаторной реакции галловая кислота-кислород-Co^{2+}; вентиляционный эффект цианида воздухом в виде HCN.

Reacţia eterogenă, de oxidare a ionilor CN^- cu ozon, este deosebit de utilă pentru eliminarea toxicităţii apelor reziduale, provenite din diverse procese industriale şi în special din procedeele galvanice.

Utilizarea acestei reacţii pentru distrugerea cianurilor este recomandată de o serie de caracteristici, ca: simplitatea realizării practice, reducerea integrală a toxicităţii ionilor CN^-, absenţa apariţiei unei toxicităţi secundare etc.

În literatură sînt publicate studii care privesc aspectele principale ale reacţiei, şi anume: stoichiometria, reacţiile secundare, factorii care influenţează viteza de reacţie şi ecuaţiile cinetice. Privitor la stoichiometria reacţiei, majoritatea cercetătorilor [1—11] consideră că aceasta corespunde ecuaţiei $CN^- + O_3 = O_2 + CNO^-$. Această concluzie a rezultat din determinarea cantităţii de ozon, consumată pentru a oxida o cantitate cunoscută de ioni CN^-. Pe baza aceluiaşi criteriu, a fost propusă şi următoarea ecuaţie stoichiometrică: $3\,CN^- + O_3 = 3CNO^-$ [1, 2, 6]. În lucrările menţionate, experimentele au fost efectuate în sistem eterogen, soluţie-gaz, barbotînd prin soluţia de CN^- un curent de oxigen ozonat. Ca urmare, neasigurarea condiţiilor necesare consumării integrale a ozonului, precum şi existenţa unui efect de antrenare a HCN(g) de către curentul de gaz, pot constitui surse potenţiale de erori.

Stoichiometria reacţiei a fost studiată mai recent şi în fază omogenă, utilizînd soluţii apoase de CN^- şi O_3 care au fost amestecate rapid, în tuburi capilare de diverse lungimi. La ieşirea din capilară, reacţia de oxidare a fost stopată (îngheţată), prin deversarea amestecului de reacţie într-o soluţie acidă de KI [12]. Reacţia de oxidare a I^- cu O_3, fiind mult mai rapidă comparativ cu cea de oxidare a CN^-, O_3 se consumă practic instantaneu, eliberînd o cantitate echivalentă de I_2 şi reacţia de oxidare a CN^- încetează. Analiza cantitativă a rezultatelor, obţinute printr-un astfel de procedeu experimental, au condus pe autorii lucrării citate la concluzia că stoichiometria reacţiei de oxidare, în fază omogenă lichidă, este descrisă de ecuaţia $2CN^- + O_3 = 2CNO^- + 1/2\ O_2$.

Problema reacţiilor secundare care pot însoţi reacţia principală de oxidare CN^-/O_3, a constituit obiectul mai multor cercetări. Astfel, oxidarea CNO^- constituie a doua reacţie consumatoare de O_3. După unii cercetători [2, 13], oxidarea cianatului ar conduce la formarea de N_2 şi CO_3^{2-} ($2CNO^- + 3O_3 + 2OH^- = N_2 + 2CO_3^{2-} + H_2O + 3O_2$), în timp de formarea ionului NO_3^- este pusă pe seama oxidării cianatului după ecuaţia $CNO^- + 4{,}5O_3 + OH^- = 0{,}15N_2 +$

Ing. GHEORGHE IONESCU, ing. FLORICA MATEI şi prof. dr. doc. chim. ALEXANDRU DUCA, Institutul politehnic — Iaşi, Facultatea de tehnologie chimică.

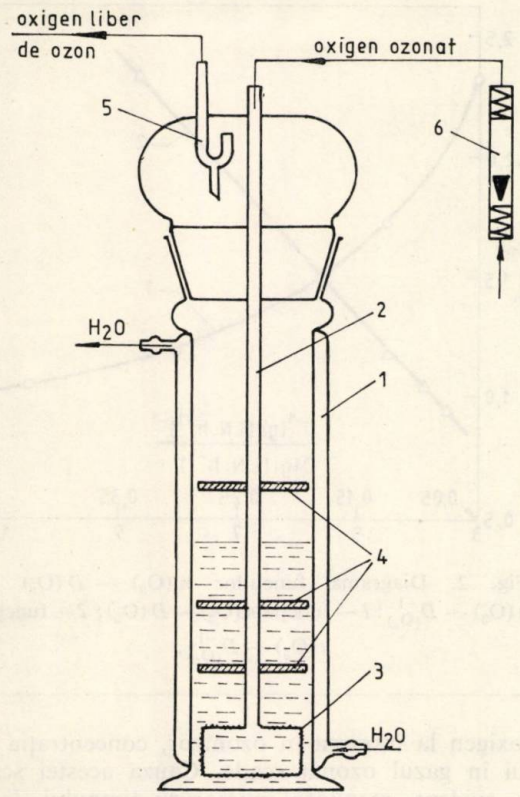


Fig. 1. Reactor pentru determinarea concentrației ozonului în fluxul de oxigen ozonat:
1 — vas de reacție; *2* — tub de aducțiune a oxigenului ozonat; *3* — filtru de sticlă omogenizator; *4* — discuri din teflon găurite (discuri de omogenizare); *5* — capcană pentru picături; *6* — flaumetru.

$+ 0{,}7NO_3^- + HCO_3^-$ [7]. Hidroliza cianatului constituie o a doua cauză a diversificării produselor de reacție prin reacții secundare, dar, spre deosebire de oxidare, hidroliza nu mai consumă ozon. Această reacție conduce la formarea de NH_4^+, NH_3 și uree [8], după reacțiile: $CNO^- + 2H^+ + H_2O = CO_2 + NH_4^+$; $CNO^- + 2H_2O = HCO_3^- + NH_3$ și $CNO^- + NH_4^+ = H_2NCONH_2$.

Privitor la viteza reacțiilor de oxidare CN^-/O_3 și CNO^-/O_3, s-a stabilit că raportul celor două viteze este de minimum 5/1 [2, 3, 7, 11].

Viteza reacției de oxidare CN^-/O_3 este influențată de parametrii cinetici principali: concentrația reactanților, *p*H-ul mediului de reacție, temperatură, existînd însă cîteva particularități. Astfel, concentrația maximă a CN^- este hotărîtă de procesul tehnologic în urma căruia rezultă apa reziduală impurificată cu acest toxic, în timp ce concentrația minimă este impusă de anumite standarde. Pe de altă parte, concentrația celui de-al doilea reactant, ozonul, depinde de solubilitatea acestuia în apă, solubilitate dictată de *p*H, de presiunea parțială a O_3 în fluxul de oxigen ozonat și de temperatură, dacă reacția este condusă în fază omogenă lichidă [12]. Dacă reacția este condusă în regim eterogen lichid—gaz, concentrația ozonului va depinde suplimentar de viteza fluxului de oxigen ozonat și de geometria reactorului de ozonizare [2, 3].

*p*H-ul optim pentru oxidarea ionilor CN^- cu O_3 este situat în domeniul 10—12, [7, 8, 10, 12].

Influența temperaturii asupra vitezei reacției analizate este neclarificată încă. Dupa unii cercetători [3, 13, 15], temperatura nu influențează viteza acestei reacții, în timp ce alți cercetători [12] pun în evidență creșterea vitezei de reacție cu creșterea acestui parametru.

În cazul oxidării apelor reziduale tehnologice, trebuie să se prevadă influența catalitică a unor ioni metalici conținuți de astfel de ape. O astfel de influență este semnalată în literatură [2, 3] și atribuită unor anumiți ioni metalici [16]: Se, Sn, Bi, Pb, W, Mo, As, Tl, V, Sb, Fe, Mg, Cr; opus efectului catalitic, Cs constituie un inhibitor, iar Ni nu are, practic, nici o acțiune. Cu^{2+} favorizează oxidarea avansată a CN^- la N_2 și CO_2 [14].

Din analiza datelor prezentate, rezultă concluzia că problema oxidării cianurilor cu O_3, atît în sistem eterogen lichid—gaz, cît și în fază omogenă lichidă, are încă aspecte controversate. Avînd în vedere importanța practică a acestei reacții, în special în sistem eterogen, obținerea de noi date experimentale și interpretarea lor teoretică sînt încă necesare.

Partea experimentală

Problemele enumerate au fost studiate pe soluții sintetice, pentru a evita unele influențe necontrolabile, cît și cu scopul ca datele și concluziile obținute să constituie criterii de comparație.

2.1. *Obținerea oxigenului ozonat și determinarea conținului de ozon*

Ozonul necesar a fost obținut din oxigen, prin trecerea acestuia printr-un aparat de ozonizare, cunoscut în tehnica experimentală sub denumirea de „ozonizor Berthelot". Modificarea concentrației ozonului în fluxul de oxigen ozonat rezultat, s-a realizat prin simpla modificare a debitului de oxigen și nu prin modificarea parametrilor ozonizorului. Utilizarea oxigenului și nu a aerului, evită reacțiile secundare de oxidare a azotului la oxizi de azot, atît în arc electric, cît și cu ozon [12].

Analiza concentrației ozonului, în fluxul de oxigen ozonat, a fost realizată printr-o metodă iodometrică specificată în literatură [17], avînd la bază reacțiile succesive:

$$a)\ O_3(g) + 2I^- + 2H^+ = O_2(g) + H_2O + I_2$$

$$b)\ I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Metoda a fost realizată în laborator astfel: într-un vas spălător, modificat ca în figura 1 pentru a asigura reținerea cantitativă a ozonului prin reacția a), au fost introduși 60 cm^3 soluție-tampon de fosfat monopotasic/fosfat disodic (*p*H=7) și 0,8 g KI. Prin această soluție s-a barbotat un curent de oxigen ozonat, avînd loc reacția a). Iodul pus în libertate a fost apoi titrat cu soluție de tiosulfat de sodiu ($\sim$ 0,1 M). În prealabil, s-a determinat timpul de barbotare a oxigenului ozonat, cu debit minim (3 1N/h) și cu debit maxim (13 1N/h), astfel încît

la întreruperea operației de barbotare, să mai existe în soluție ion I^- neoxidat. Procedînd astfel, s-a asigurat că reactantul I^- din reacția a) nu se epuizează în timpii de barbotare utilizați, iar ozonul care trece prin soluție este redus complet. Aceste experiențe preliminare au condus la concluzia că pentru debitul de 3 1N/h timpul de barbotare nu trebuie să depășească 15 min., iar pentru debitul de 15 1N/h, 8 min. Ca urmare, s-a lucrat cu timpi de barbotare în domeniul (10—5) min., pentru o modificare a debitului de oxigen în domeniul (3—13) 1N/h.

Într-o asemenea experiență au fost măsurate mărimile: debitul de oxigen, timpul de barbotare și volumul de soluție de tiosulfat de sodiu, consumat la titrarea iodului după reacția b), utilizînd amidonul ca indicator.

Pentru a se verifica eficacitatea reactorului utilizat, cu privire la reținerea cantitativă a ozonului, la o înălțime a coloanei de soluție de 15 cm și la debitele de oxigen specificate, au fost utilizate două reactoare montate în serie. S-a constatat că pentru timpii de barbotare aleși și pentru debitele de oxigen utilizate, un singur reactor asigură reținerea cantitativă a ozonului.

Concentrația ozonului din fluxul de oxigen ozonat, exprimată în mol/1N(g), poate fi calculată din datele experimentale enumerate, cu ajutorul ecuației,

$$n(O_3) = \frac{1}{2} \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot$$

$$\cdot \frac{60}{t \cdot D(g)}, \text{ mol } (O_3)/1N(g),$$

în care: $c(Na_2S_2O_3)$ este concentrația soluției de tiosulfat de sodiu, mol/1; $V(Na_2S_2O_3)$ — volumul soluției de tiosulfat de sodiu, necesar titrării iodului pus în libertate în cei 60 cm^3 soluție din reactor, exprimat în litri: t — timpul de barbotare a gazului ozonat, min.; $D(g)$ — debitul de gaz ozonat, 1N/h.

Rezultatele experimentale, privind dependența concentrației ozonului în funcție de debitul de oxigen, sînt înscrise în tabelul 1. Din aceste date experimentale se desprinde concluzia că, prin creșterea debitului

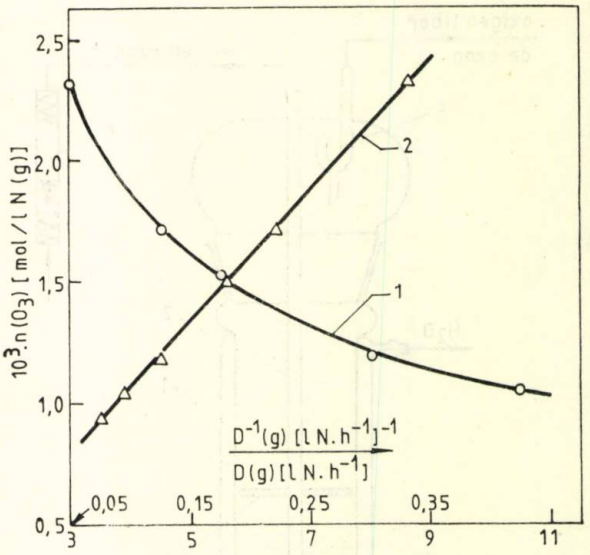


Fig. 2. Diagrama funcțiilor $n(O_3) — D(O_2)$ și $n(O_3) — D^{-1}_{(O_2)}$: *1* — funcția $n(O_3) — D(O_2)$; *2* — funcția $n(O_3) — D^{-1}_{(O_2)}$.

de oxigen la intrarea în ozonizor, concentrația ozonului în gazul ozonat scade. Cauza acestei scăderi este, evident, rezultatul micșorării timpului de staționare a oxigenului în cîmpul electric al aparatului.

Datele obținute au fost prelucrate în scopul stabilirii unei ecuații liniare a funcției $n(O_3) — D(O_2)$. S-a găsit că în coordonate $n(O_3) — 1/D(O_2)$, funcția este liniară, cel puțin pentru valorile debitelor utilizate în experiență. Graficul celor două funcții, $n(O_3) — D(O_2)$ și $n(O_3) — 1/D(O_2)$, sînt prezentate în figura 2. Ecuația funcției liniare, obținută prin prelucrarea statistică a datelor experimentale [18], este:

$$n(O_3).10^3 = 0{,}52 + 5{,}40.D^{-1}_{(O_2)}, \text{ mol/1N}(g)$$

$$(n = 6; \quad P = 95\%; \quad s_0^2 = 7{,}72.10^{-5} \text{ mol/1N}(g);$$

$$\Delta a = 0{,}0221\text{N}(g);$$

$$\Delta b = 0{,}11 \text{ mol/h}).$$

Tabelul 1

CONCENTRAȚIA O_3 ÎN FUNCȚIE DE DEBITUL DE OXIGEN

$D(O_2)$, 1N/h	3,0	4,5	5,5	8,0	10,5	13,0
t, min.	9,00	8,00	7,50	6,57	5,75	5,13
$V(O_2) = (t/60) \cdot D(O_2)$, 1N	0,45	0,60	0,69	0,88	1,00	1,11
$10^3 \cdot n(O_3)$, mol/1N (g)	2,322	1,720	1,514	1,186	1,046	0,940
$m(O_3)$, mg/1N (g)	111,5	97,0	84,4	66,2	58,4	52,4
$1/D(O_2)$, $(1N/h)^{-1}$	0,333	0,222	0,182	0,125	0,095	0,077

Tabelul 2

DATE EXPERIMENTALE PENTRU CURBA ETALON ΔE—pCN

$c(CN^-)$, M	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$
pCN^-	5,30	5,00	4,30	4,00	3,30	3,00	2,30	1,00
$-\Delta E = E -$								
$-E_0^*$, mV	86	106	150	173	208	230	270	340

$E_0^* = -8$ *mV*, corespunzător electrolitului suport.

2.2. *Metode de analiză utilizate pentru determinarea* CN^-

Determinarea concentrației ionilor CN^-, la diverse momente ale procesului de oxidare cu ozon, a fost realizată cu ajutorul unui sensor CN^--selectiv și prin metoda cinetică. În acest scop s-a utilizat sensorul O.P. 101, Radelkis-Ungaria, un electrod de referință Ag/AgCl și un voltmetru electronic MV-84, Prăcitronic-R.D.G. Metoda a necesitat stabilirea în prealabil a unei curbe de etalonare. Pentru obținerea datelor necesare, au fost sintetizate cîteva soluții de KCN într-un electrolit suport, format dintr-o soluție de NaOH și KNO_3, cu concentrații de 10^{-2} și 10^{-1} mol/l și cu un $p\mathrm{H} = 11{,}8$.

Datele experimentale privind dependența semnalului sensorului de concentrația ionilor CN^-, sînt înscrise în tabelul 2:

Funcția $\Delta E - p\mathrm{CN}$ este liniară, cu ecuația:

$$\Delta E = -403 + 58{,}8.p\mathrm{CN}\ \mathrm{mV} \qquad (1)$$

($n = 9$; $p = 95\%$; $s_0^2 = 5{,}12$, $(\mathrm{mV})^2$; $\Delta a = 6{,}\mathrm{mV}$; $\Delta b = 1{,}5$, mV).

Analiza cinetică a ionilor CN^- a fost realizată de autori utilizînd reacția indicator de autooxidare a acidului galic în mediu alcalin. Această reacție este sensibil catalizată de ionii Co^{2+}, iar acțiunea acestora este puternic inhibată de ionii CN^-. Analiza cinetică a ionilor CN^- din efectul lor inhibitor asupra acțiunii catalitice a Co^{2+}, a fost studiată de autori, rezultatele și concluziile fiind publicate în lucrări anterioare [19, 20].

Pentru analiza CN^- în procesul de oxidare a acestor ioni cu O_3, la concentrații sub 10^{-5} mol/l, s-a utilizat ecuația [20]:

$$10^2 \cdot k_{exp} = 1{,}27 - 4{,}04.10^{-3} \cdot [10^6 \cdot c_0(CN^-)]^2,\ s^{-1} \qquad (2)$$

în care k_{exp} reprezintă constanta vitezei de reacție indicator acid galic-oxigen-Co^{2+}, inhibată de CN^-, în concentrație inițială $c_0(CN^-)$, mol/l.

Metodele de analiză propuse se completează reciproc, sînt comod de executat și asigură o eroare de determinare sub 5%.

2.3. *Studiul efectului de aerare a* CN^- *sub formă de* HCN(g)

Oxidarea CN^- cu O_3 are loc în mediu bazic, la $p\mathrm{H} \geqslant 10$ (7, 8, 12, 14). La un astfel de pH, ionii CN^- se pot afla sub formă de HCN, după cum rezultă din calculul termodinamic pentru echilibrul $HCN = H^+ + CN^-$, într-o proporție redusă și anume, 14% . . . 1%.

Acidul cianhidric ar putea fi antrenat din soluție, de către curentul de oxigen ozonat (efect de aerare). Ca urmare, rezultatele cantitative ale procesului de oxidare CN^-/O_3 ar putea fi eronate, datorită acestui fenomen. După datele experimentale obținute, efectul de aerare este măsurabil cantitativ, abia în următoarele condiții: $p\mathrm{H} = 4{,}5$; $D(g) = 3$ 1N/h; 20° C t (barbotare) $\geqslant 2{,}5$ h. Tabelul 3 conține datele experimentale privind efectul de aerare, în condițiile specificate.

Efectul de aerare a fost cercetat experimental, utilizînd două vase, de construcție arătată în figura 1, montate în serie. În unul din vase s-a introdus un volum de 265 cm^3 soluție de CN^- (10^{-3} mol/l), iar în celălalt s-a introdus un volum identic de electrolit suport, $NaOH/KNO_3$, cu $p\mathrm{H} = 11{,}8$. Soluția de CN^- a avut pe rînd pentru pH valorile 10,7 și 4,5 (realizate cu soluții-tampon de borat de sodiu—NaOH, fosfat monopotasic—fosfat disodic și, respectiv, citrat de sodiu—acid clorhidric.

Aerul, purificat în prealabil de CO_2 și uscat, a fost barbotat cu debit constant de 3 1N/h, prin soluția de CN^-. Acidul cianhidric, eventual antrenat de aer, era reținut în cel de-al doilea vas, sub formă de ion CN^-. După un anumit timp de la începerea barbotării aerului, soluția de captare a HCN sub formă de CN^-, a fost supusă analizei directe, utilizînd sensorul CN^--selectiv, sau prin metoda cinetică.

Din semnalul sensorului, ΔE(mV), concentrația CN^- a fost calculată cu ecuația (1).

Pentru analiza cinetică, a unor concentrații de CN^- sub 10^{-5} mol/l, la 49 cm^3 soluție de captare, s-au adăugat 0,4 cm^3 soluție HCl (1 mol/l), 0,1 cm^3 soluție Co^{2+} ($5.5.10^{-4}$ mol/l) și 0,5 cm^3 soluție de acid galic (0,16 mol/l). În acest fel au fost realizate condițiile optime de analiză cinetică a CN^-, prin reacția indicator acid galic—oxigen—Co^{2+}. După agitarea soluției, o porțiune din aceasta s-a introdus într-o cuvă de 1 cm grosime, și s-a măsurat absorbanța în funcție de timp, la 342 *nm* [19]. Panta dreptei în coordonate ln $(A_0 - A)$ și timp, reprezintă k_{exp} din ecuația (2). Aceasta, înmulțită cu raportul de diluare 50/49, permite calculul $c(CN^-)$ din soluția de captare a HCN.

Utilizînd metoda cinetică de analiză, abia în condițiile experimentale specificate în tabelul 3, s-a constatat după 2,5 h un efect de aerare măsurabil, efect care se amplifică însă prin creșterea duratei de aerare. Datele cinetice, privind analiza efectului de aerare după 2,5 h, sînt prezentate în tabelul 4 și figura 3.

Pentru aerare s-a utilizat aer și nu oxigen ozonat, în scopul evitării reacției de oxidare a CN^- cu ozon.

Tabelul 3

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND EFECTUL DE AERARE

t, h	0	2,5*	3,0*	3,5*
$c(CN^-)$***, mol/l	0	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$7{,}75 \cdot 10^{-4}$
$-\Delta E$,mV	—	—	140	220
k_{exp}, s^-	—	$1{,}23 \cdot 10^{-2}$	—	—

* determinat prin analiză cinetică; ** determinat cu sensorul cian-selectiv; *** concentrația CN^- în vasul de captare a HCN.

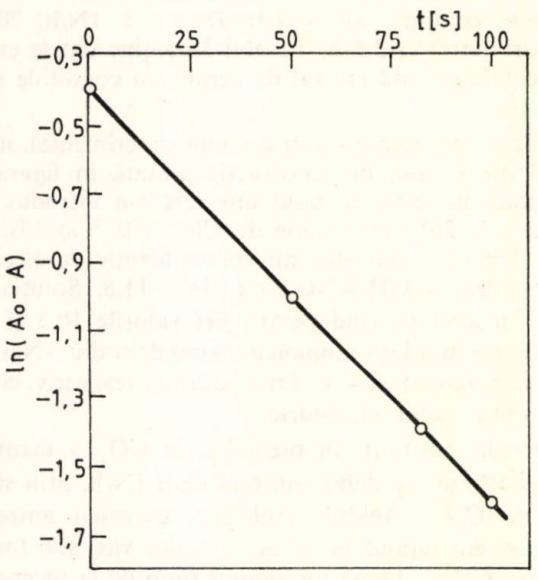


Fig. 3. Diagrama liniară $-\ln(A_0-A)$ — timp, pentru determinarea mărimii k_{exp}

Avînd în vedere că pentru reacţia de oxidare a CN^- cu O_3, ce urmează a fi studiată cinetic într-o altă lucrare, debitul de oxigen ozonat va fi de 3 1N/h, *p*H-ul soluţiei cuprins în domeniul 10—12, iar timpii de barbotare de maximum 25 min., pierderea de CN^-, ca HCN, prin efectul de aerare, nu va fi măsurabil nici prin metoda cinetică sensibilă propusă.

Tabelul 4

DATE CINETICE PENTRU DETERMINAREA C(CN) ÎN SOLUŢIA DE CAPTARE A HCN. *

t, s	0	50	82	99
*A***	0	0,310	0,425	0,475
$-\ln(A_0-A)$	0,393	1,008	1,386	1,610

* parametrii sînt specificaţi la pct. 2.3; A_0 = 0,675 (absorbanţa corespunzătoare concentraţiei produsului de oxidare integrală a acidului galic, de concentraţie iniţială $1{,}6.10^{-3}$ mol /l).

Bibliografie

1. WALKER, C. A. şi ZABBAN, W., Plating, **40**, 1953, p. 774.
2. SONDAK, N. E. şi DODGE, B., Plating, **48**, 1961, p. 173.
3. SONDAK, N. E. şi DODGE. B., Plating. **48**, 1961, p. 280.
4. KANDZAS, R. F. şi MORINA, A. A., Trudy Inst. VODGEO, **20**. 1968, p. 40.
5. KVIATKOVSKI, A. N. şi ROŞCIN, E. K., JVHO, **17**, 1972, p. 169.
6. KANDZAS, R. F. şi MOKINA, A. A., Trudy Kazmehanobr., nr. 6. 1971.
7. BALIANSKI, G. V., SELIN, H. E. şi KOLÎCEV, V. B., J. priklad, him., **45**, 1972, p. 2152.
8. FABIAN, C., Galvanotechnic, **66**, 1975, p. 100.
9. VASHIHARU, M., J. Chem. Soc. Japn., nr. 4, 1975, p. 602.
10. ZCEVALKINK, J. A., VISER, D. C. şi ARNOLDY, P., Water Res., **14**, 1980, p. 1375.
11. ONKEN, U, VELSEN, J.. Wasser, **51**, 1978. p. 113.
12. KAŞTANOV, S. A.. MATROZOV, V. I. şi TREGUBOV, B. A., Ukrain. him. jurnal, **44**, 1978, p. 1286.
13. WEBER, W., Wasser, Luft und Betrieb, **7**, 1963, p. 84.
14. LIZUNOV, V. V., Nauchn. Osn. Tehnol. Obrob. Vody, **2**, 1975, p. 80.
15. DOERFFEL, K., „Statistika v analiticeskoi himii", Izdat. Mir, 1969, p. 178.
16. VALTR, Z., KOHOUT, J. şi GASPARIN, C., Sbornik Prac. Chem. Fak. (Sloven Vysekoj Skoly Tech.), **1**, 1962, p. 17.
17. CHARLOT, G., „Chimie analytique quantitative", Masson et Cie éditeurs, 1974, p. 470.
18. KHANDELWAL, K. K., Advances in Chem. Ser., **21**, 1959, p. 78.
19. IONESCU, GH., DUCA, AL. şi AELENEI, N., Bul. inst. politehn. Iaşi, **22**, 1976, p. 23.
20. IONESCU, GH., MATEI F. şi DUCA AL., „Beiträge zum kinetisch-analytischen Studium über die Bestimmung von CN^- -Spuren auf Grund der Hemmungswirkung", (sub tipar).

Intrat în redacţie: 18.VI.1982

brevete

INSTALAŢIE PENTRU OBŢINEREA 2-CLOR-METIL-PROPANOLULUI PRIN CLORURARE

Brevet R.S.R. nr. 78433

Invenţia se referă la o instalaţie pentru obţinerea 2-clor-2-metil-propanolului, prin clorurare, intermediar utilizat la sinteza 2-metil-2 (metiltio)-propanol-O-(metilcarbo-moil)-oximei, substanţă cunoscută sub numele de aldicarb şi folosită ca insecticid, acaricid şi nematocid.

Instalaţia conform invenţiei este constituită dintr-un reactor cilindric vertical, legat în serie cu două condensatoare şi un vas barbotor şi cu un sistem de captare şi neutralizare a acidului clorhidric, conţinînd o coloană de dizolvare în apă şi o coloană pentru neutralizarea gazelor nedizolvate.

Instalaţia de clorurare conform invenţiei prezintă avantajul obţinerii 2-clor-2 metil-propanolului cu un randament de 63—69%.

Dosar nr. 98547 Int. Cl³.: Co7C47/84
Data înregistrării: 29.08.1969 Titular: Combinatul chimic, Rîmnicu-Vîlcea
Data publicării: 30.03.1982

PROCEDEU DE PREPARARE A ACIDULUI 2-(4-IZO-BUTILFENIL)PROPIONIC

Brevet R.S.R. nr. 79333

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a acidului 2-(4-izobutilfenil)-propionic plecînd de la 2-(4-izobutil-fenil)-propionaldehidă prin oxidare cu clorit de sodiu.

Conform invenţiei oxidarea are loc în prezenţa unei soluţii apoase de uree şi acid sulfuric sau uree şi acid clorhidric, după care are loc perfectarea reacţiei la o temperatură de 55—80°C, timp de 1—3 h.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— procesul tehnologic este uşor de condus; nu se folosesc solvenţi; se elimină o serie de distilări; se foloseşte aparatură curent existentă în industria de medicamente; metoda asigură randament şi puritate superioare.

Dosar nr. 100891 Int. Cl³.; Co7 C51/26; 53/22
Data înregistrării: 19.04.1980 Titular: Întreprinderea de medicamente, „Terapia" Cluj-Napoca
Data publicării: 30.06.1982

CONSTANȚA GHEORGHIU
CORNELIA GURAN
FLORICA ZĂLARU
RODICA MARTINIUC

Combinații complexe ale cromului (III) cu melamina

C.Z. 546. 76–386: 547. 491.8

Lucrarea prezintă o serie de noi compuși ai Cr(III) de forma $CrMel_3X_3$ unde Mel = 2,4,6-triamino-s-triazina (melamina) și $X^- = F^-$, Cl^-, NO_3^-, $3/2SO_4^{2-}$, NCS^-. Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație în infraroșu, măsurători de conductivitate electrică și analiză termogravimetrică. Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că melamina funcționează ca ligand bidentat, iar anionii se află în afara sferei de coordinație. Compușii sînt cristalini, cu o stabilitate ridicată. Avînd în vedere indicațiile din literatură, se propune testarea acestor compuși în tehnica depunerilor galvanice de crom.

The paper deals with a series of new Cr(III) coordination compounds of the form $CrMel_3X_3$ where Mel =2,4,6-triamino-s-thriazine (melamine), and $X^- = F^-$; Cl^-; NO_3^-; $3/2SO_4^{2-}$; NCS^-. The compounds have been characterized by elementary chemical analyses, IR and electronic spectra and thermogravimetric analyses. The experimental data have shown that melamine acts as a bidentate ligand and the anions are outside the coordination sphere. The compounds are crystallized and have high thermal stability. The use of these compounds for chromium electrolitic deposits is suggested.

В работе представлен ряд новых соединений Cr(III) общей формы $CrMel_3X_3$, где Mel= 2,4,6-триамино-s-триазин (меламин) и $X^- = F^-$, Cl, NO_3^-, $3/2SO_4^{2-}$, NCS^-. Соединения были охарактеризованы элементным химическим анализом, электронной и вибрационной инфракрасной спектроскопией, измерением электропроводности и термогравиметрическим анализом. На основе экспериментальных данных было установлено, что меламин действует как бидентатный лиганд, а анионы находятся вне сферы координации. Соединения кристалличны и обладают высокой стабильностью. Учитывая литературные указания предлагается испытать эти соединения в технике гальванического покрытия хромом.

Unul dintre cele mai caracteristice aspecte ale chimiei cromului (III) îl constituie marea sa abilitate de a forma compuși coordinativi.

Din marea varietate de compuși coordinativi ai cromului, s-a studiat o clasă în care ligandul organic este un derivat de *s*-triazină (melamina), cu posibilități de aplicabilitate în tehnica cromării. [1, 2].

Cercetările de față au dus la obținerea și caracterizarea unor noi compuși coordinativi ai Cr(III), de formulă generală $CrMel_3X_3$, unde $X = F^-$, Cl^-, NO_3^-, $3/2\ SO_4^{2-}$, NCS^-, iar Mel = 2, 4,6-triamino-*s*-triazina ($C_3N_6H_6$).

Partea experimentală

Sinteza compusului $CrMel_3F_3$ a fost efectuată în apă, pornind de la $CrF_3 \cdot 3{,}5\ H_2O$ și melamină, în raport molar 1:3. După dizolvarea și amestecarea reactanților, compusul verde deschis rezultat se separă prin filtrare și se spală cu apă.

Sintezele compușilor $CrMel_3X_3$, unde $X = Cl^-$, NO_3^-, $3/2SO_4^{2-}$ s-au efectuat în dimetilformamidă, pornind de la sărurile respective de crom ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$) și melamină, în raport molar 1:3.

După dizolvarea reactanților, amestecul se refluxează, timp de o oră, apoi se tratează cu cantități mari de eter, la gheață.

Compușii separați sînt pulberi de culoare verde deschis, solubile în dimetilformamidă la cald și parțial solubile în apă.

Sinteza compusului $CrMel_3(NCS)_3$ s-a efectuat plecînd de la $K_3[Cr(NCS)_6]$ și melamină, în raport molar 1:3.

După dizolvarea, la cald în alcool etilic a reactanților, se refluxează amestecul de reacție, 2—3 h. Se evaporă la sec. Compusul cristalin violet, parțial

Prof. dr. doc. CONSTANȚA GHEORGHIU, dr. chim. CORNELIA GURAN și dr. chim. FLORICA ZĂLARU, Institutul politehnic-București, Facultatea de tehnologie chimică. Chim. RODICA MARTINIUC, Combinatul chimic Rm. Vîlcea.

Tabelul 1

DATELE ANALIZEI CHIMICE ELEMENTARE ŞI MĂSURĂTORI DE CONDUCTIVITATE ELECTRICĂ MOLECULARĂ

Compusul	Calculat (găsit)				Conductivitate,[1] ohm^{-1} cm^{2} mol^{-1}
	Cr, %	N, %	S, %	X, % X = F^-, Cl^-	
$[CrMel_3]F_3$	10,67(10,90)	51,74 (51,64)	—	11,69(11,65)	206
$[CrMel_3]Cl_3$	9,69(9,78)	47,01 (47,20)	—	11,69(19,75)	204
$[CrMel_3](NO_3)_3$	8,44(8,49)	47,72 (48,04)	—	—	255
$[CrMel_3](SO_4)_3/_2$	9,22(9,30)	44,71 (44,90)	8,53 (8,76)	—	202
$[CrMel_3](NCS)_3$	8,66(8,60)	19,10 (18,60)	16,02 (15,91)	—	210

solubil în apă, se spală pînă la eliminarea KNCS.

Compusul este solubil în alcool etilic, acetonă, dimetilformamidă.

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele analizei chimice elementare şi determinările de conductivitate.

După dezagregarea probelor cu apă oxigenată în mediu amoniacal, cromul, clorul, fluorul şi sulful au fost determinaţi gravimetric, sub formă de Cr_2O_3, AgCl, CaF_2, respectiv $BaSO_4$. Azotul a fost determinat prin combustie, metoda micro-Dumas.

Spectrele electronice în reflexie au fost înregistrate pe un spectrofotometru VSU 2, folosind metoda pastilării cu oxid de magneziu, în domeniul 360—1 000 nm.

Spectrele de vibraţie în infraroşu au fost înregistrate pe un spectrofotometru UR 20, în domeniul 400—4 000 nm, în pastilă cu bromură de potasiu.

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik-Erdey, cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG, DTG şi ATD, în domeniul 20—1 000 cm^{-1}. Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire fiind de 10°C/min, faţă de proba standard, Al_2O_3 calcinat.

Rezultate şi discuţii

Aşa cum se constată la partea experimentală, în anumite condiţii de lucru privind solventul şi temperatura, s-au obţinut o serie de compuşi, sub formă de pulberi cristaline, colorate în diferite nuanţe de verde deschis şi roz. Compuşii obţinuţi sînt stabili, parţial solubili în apă şi insolubili în dimetilformamidă, alcool etilic, acetonă la cald şi la rece.

Formularea propusă pentru aceşti compuşi, $CrMel_3X_3$, a fost făcută, în primul rînd, pe baza datelor analizei chimice elementare. Determinările de conductivitate electrică moleculară, efectuate în soluţie de dimetilformamidă, la 25°C, au condus la valori cuprinse între 204 şi 255 ohm^{-1} cm^2 mol^{-1}, ceea ce denotă caracterul de electroliţi 1:3 al acestor compuşi (tabelul 1).

Spectrele electronice în reflexie ale compuşilor discutaţi aici confirmă formularea propusă, dovedind prezenţa ionului Cr^{3+} în înconjurarea octaedrică a liganzilor. [3, 4].

Tabelul 2

SPECTRE ELECTRONICE ÎN REFLEXIE

Compusul	λ,nm $^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$	λ, nm $^4A_{2g} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4T_{2g}$ (F)	λ, nm $^4A_{2g} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4T_{1g}$ (F)	Bibliografie
$[CrMel_3]\ F_3$	—	455	340	—
$[CrMel_3]\ Cl_3$	—	452	345	—
$[CrMel_3]\ (NO_3)_3$	630	455	345	—
$[CrMel_3]\ (SO_4)_3/_2$	635	455	340	—
$[CrMel_3]\ (NCS)_3$	635	450	343	—
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	666	574	447	[3]
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	653	465	350	[3]
$[Cr\ en_3]^{3+}$	667	460	350	[3]

Determinările spectrofotometrice pun în evidenţă existenţa a două benzi permise de spin: $^4A_{2g} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4T_{2g}$ (F) şi $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (F). Distribuţia electronilor ionului metalic central se menţine aceeaşi, indiferent de tăria cîmpului. Conform celor trei tranziţii posibile de la starea fundamentală $^4A_{2g}$ (F) la celelalte nivele, în spectrul de absorbţie a ionului Cr^{3+} (d^3) vor apărea trei maxime, situate la frecvenţe de $\nu = 17\,000$, 24 000 şi 37 000 cm^{-1} (595,410 şi 270 nm).

Limitele de determinare ale aparatului cu care s-a lucrat nu au permis punerea în evidenţă a benzii permisă de spin $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (P), care apare la aproximativ 270 nm.

Comparînd datele obţinute cu datele existente în literatură, pentru alţi compuşi asemănători ai cromului (III), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(en)_3]^{3+}$, se observă că benzile de absorbţie apar la lungimi de undă din ce în ce mai mici, fenomen confirmat de poziţia acestor liganzi în seria spectrochimică. În acelaşi timp, se observă caracterul bazic mai pronunţat al melaminei, faţă de ceilalţi liganzi; H_2O, NH_3,en. [5, 6].

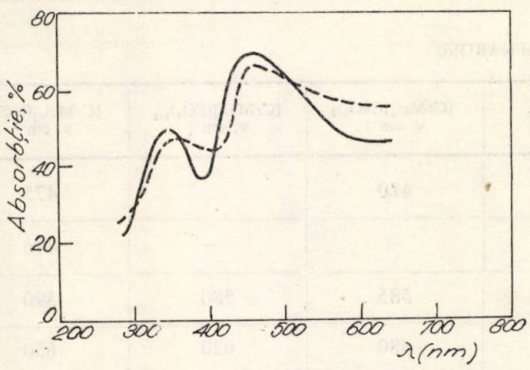


Fig. 1. Spectre electronice ale compușilor — $CrMel_3Cl_3$; - - - $CrMel_3F_3$

Poziția benzilor de absorbție nu este prea mult influențată de prezența anionilor, aceștia fiind situați în afara sferei de coordinare.

Banda interzisă de spin, $^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ a fost pusă în evidență numai pentru unii din acești compuși, fiind de intensitate foarte slabă. (tabelul 2, fig. 1).

După aspectul spectrelor de absorbție ale compușilor $CrMel_3X_3$ se consideră că formularea propusă anterior este cea mai potrivită, avînd în vedere prezența ionului Cr^{3+} într-un cîmp octaedric și natura electrolitică a compușilor. Melamina funcționează, probabil, ca un ligand bidentat, capacitatea bicoordinativă a acesteia fiind stabilită în lucrările anterioare ale autorilor [7—9].

Pentru obținerea unor informații suplimentare cu privire la stereochimia compușilor coordinativi obținuți și la natura legăturii dintre ionul metalic central și anioni, dar mai ales despre modul de coordinare a ligandului, au fost efectuate spectrele de vibrație în infraroșu.

Spectrul în IR al melaminei (2, 4, 6-triamino-*s*-triazină) prezintă trei domenii de vibrație mai importante: 3 000—3 400 cm^{-1}, 1 667—1 429 cm^{-1} și 833 cm^{-1}. În domeniul 3 000—3 400 cm^{-1}, se găsesc benzi atribuite vibrației legăturii N—H (3 448 cm^{-1} și 3 125 cm^{-1}) și benzi atribuite legăturii C—H (2 941—2 778 cm^{-1}).

Benzile de vibrație de la 1 563 și 1 429—1 448 cm^{-1} provin din vibrația în plan a sistemului ciclic triazinic. Benzile slabe de la 1 695—1 639 cm^{-1} au fost atribuite vibrației grupării NH_2. Banda de la 817 cm^{-1}, constantă ca poziție și intensitate în spectrele melaminei și ale derivaților săi, a fost atribuită vibrațiilor ciclului, în afara planului.

Pentru toți compușii examinați se observă perturbări, atît ale frecvențelor de vibrație proprii grupărilor amino exociclice, cît și ale unor frecvențe de vibrație specifice ciclului melaminic.

Un domeniu în care sînt deosebit de evidente perturbările care au loc în urma coordinării este acela specific vibrațiilor ν_{NH} (3 300—3 500 cm^{-1}). Față de benzile din melamina liberă, cele prezente în combinațiile complexe sînt mult reduse ca intensitate, capătă un aspect larg și sînt deplasate spre frecvențe mai mici.

Aceste perturbări se explică prin faptul că, datorită coordinării, sînt afectate vibrațiile de valență ale legăturilor NH.

În domeniul 1 300—1 800 cm^{-1}, se observă, de asemenea, modificări ale vibrațiilor IR ale melaminei coordinate, față de cele ale melaminei libere. Modificările apărate aici pot fi atribuite atît frecvențelor de deformare ale grupărilor aminice (δ_{NH_2}) cît și frecvențelor de vibrație ale ciclului melaminic (δ_{ciclu}, ν_{CN} ciclu, ν_{ciclu}).

Astfel, schimbările care au loc în spectrele combinațiilor complexe în domeniul 1 300—1 600 cm^{-1}, sînt caracteristice vibrației ciclului melaminic, afectat în urma coordinării. Banda de vibrație δ_{NH_2} prezentă în melamină la 1 670 cm^{-1} se regăsește în complecși deplasată la frecvențe mai mici; 1 680 cm^{-1}, 1 720 cm^{-1}, 1 690 cm^{-1}, 1 685 cm^{-1} și 1 680 cm^{-1} în compușii $CrMel_3X_3$, unde $X = F^-$, Cl^-, NO_3^-, 3/2 SO_4^{2-}, NCS^- respectiv.

În regiunea 585 cm^{-1} apare o altă modificare importantă.

Dacă în spectrul melaminei libere aici este prezentă o bandă de vibrație intensă, în compușii coordinativi intensitatea acestei benzi este mult diminuată, apărînd ca un umăr. Această bandă a fost atribuită frecvenței de deformare a ciclului melaminic, δ_{ciclu}, împreună cu banda de la 820 cm^{-1}, care este mai puțin afectată în urma coordinării.

Comparînd halogeno-compușii $CrMel_3F_3$ și $CrMel_3Cl_3$, se constată că pentru primul, domeniul 1 000—1 800 cm^{-1} este foarte sărac în benzi accentuate, cu excepția benzii de la 1 680 cm^{-1}. Benzile atribuite vibrațiilor ρ_{NH_2}, ν_{ciclu}, apar numai sub forma unor umeri slabi ca intensitate.

Acest fenomen se datorează, probabil, interacțiunei puternice a ionului F^-, care influențează capacitatea de coordinare a melaminei.

În spectrele în IR ale compușilor $CrMel_3X_3$, apar o serie de benzi care nu se regăsesc în spectrul în IR al melaminei necoordinate. Astfel, pentru compușii $CrMel_3(NO_3)_3$ și $CrMel_3(SO_4)_3/_2$ benzile de la 830 cm^{-1} și 1 380 cm^{-1}, pentru primul compus, și de la 625 cm^{-1} și 1 140 cm^{-1}, pentru al doilea compus, au fost atribuite vibrațiilor $\nu_{(NO)}$ din NO_3^- și, respectiv, $\nu_{(SO)}$ din SO_4^{2-}. Pozițiile acestor benzi nu sînt deplasate față de cele din $Cr(NO_3)_3$ și $Cr_2(SO_4)_3$, ceea ce dovedește păstrarea caracterului ionic al grupărilor NO_3^- și SO_4^{2-}.

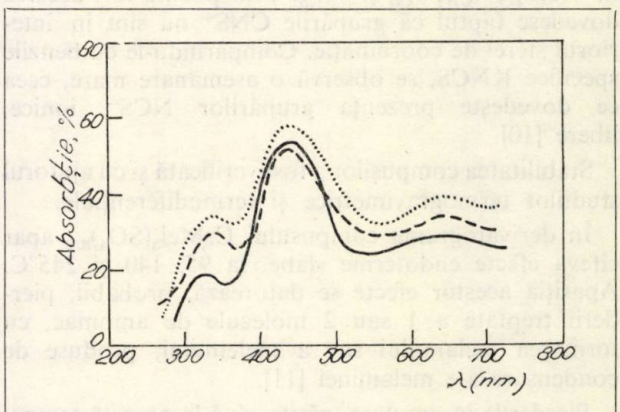


Fig. 2. Spectre electronice ale compușilor: — $CrMel_3(SO_4)_3/_2$; . . . . $CrMel_3(NO_3)_3$; - - - - $CrMel_3(NCS)_3$.

Tabelul 3

SPECTRE DE VIBRAȚIE ÎN INFRAROȘU

Atribuiri	Melamina ν, cm^{-1}	$[CrMel_3]F_3$ ν, cm^{-1}	$[CrMel_3]Cl_3$ ν, cm^{-1}	$[CrMel_3](NO_3)_3$ ν, cm^{-1}	$[CrMel_3](SO_4)_{3/2}$ ν, cm^{-1}	$[CrMel_3](NCS)_3$ ν, cm^{-1}
δ_{CN}	460—470			470		475
δ_{NCS} (KNCS)	—	—	—	—	—	486
δ_{ciclu}	585	—	580	585	580	590
γ_{NH_2}	620—630		620	680	620	650
$\nu_{SO(SO_4)}$	—	—	—	—	650	—
δ_{ciclu}	735	740	740	730	730—740	750
$\delta_{CN\ cat.\ lat}$	770	—	—	770	770	770
δ_{ciclu}	820	820	780	825	820	—
$\nu_{NO(NO_3)}$	—	—	—	830	—	—
$\nu_{CN\ în\ ciclu}$	1030	1020	990—1015	1020	1020	1020
$\nu_{SO(SO_4)}$	—	—	—	—	1140	—
ρ_{NH_2}	1195	1180	1160—1180	1190	1180—1190	1185—1190
$\nu_{NO(NO_3)}$	—	—	—	1380	—	—
ν_{ciclu}	1445	—	1355—1390	1460	1460	1460
ν_{ciclu}	1570	1510—1555	1525—1580	1530—1570	1560	1520—1580
δ_{NH_2}	1670	1680	1720	1625—1680	1655—1670	1680
$\nu_{CN(KNCS)}$	—	—	—	—	—	2070
ν_{NH}	3160—3340 342 3475	3130—3470	3130—3470	3150—3280 3350 3425	3150—3325 3425	3150—3335

Pentru compusul $CrMel_3(NCS)_3$, pe lîngă benzile melaminei, apar, în spectrul în IR benzile specifice anionului CNS^-. Astfel, benzile de la 2 070 cm^{-1}, 750 cm^{-1} și 480 cm^{-1} au fost atribuite frecvențelor de vibrație ν_{CN}, ν_{CS} și δ_{NCS}. Prin poziția lor, acestea dovedesc faptul că grupările CNS^- nu sînt în interiorul sferei de coordinație. Comparîndu-le cu benzile specifice KNCS, se observă o asemănare mare, ceea ce dovedește prezența grupărilor NCS^- ionice, libere [10].

Stabilitatea compușilor a fost verificată și cu ajutorul studiilor termogravimetrice și termodiferențiale.

În derivatograma compusului $CrMel_3(SO_4)_{3/2}$ apar cîteva efecte endoterme slabe, la 95, 140 și 245°C. Apariția acestor efecte se datorează, probabil, pierderii treptate a 1 sau 2 molecule de amoniac, cu formarea melamului sau a melemului, produse de condensare ale melaminei [11].

Pierderile în greutate, găsite pînă la această temperatură, sînt de aproximativ 10% față de valoarea 9,5%, calculată conform reacțiilor de transformare a melaminei în melam sau melem. Exoefectul puternic de la 445°C se datorește unor transformări ciclice și obținerii unor compuși ai cromului cu un produs de condensare, melonul. În final, se obține Cr_2O_3, verde închis, ca urmare a eliminării ulterioare de oxizi de carbon, azot și sulf, arderea fiind condusă în prezența oxigenului. Pierderea în greutate finală este de 85% și corespunde calculelor teoretice, de 87%.

Pe derivatograma compusului $CrMel_3F_3$ se observă un efect exoterm slab, la 80°C, însoțit de modificări neînsemnate în greutatea compușilor (sub 1%), probabil datorită eliminării umidității de absorbție.

Efectele endoterme, de la 125°C, și cel exoterm de la 250°C au fost atribuite pierderii a 1 sau 2 molecule de amoniac, prin condensarea melaminei. Pierderile în greutate corespund la 4,4 și 8%, găsite pe curbă, față de cele teoretice de 5 și 10%.

Efectul endoterm puternic de la 345°C este însoțit de o pierdere mai mare în greutate, de 25%. Acest efect se consideră că se datorește descompunerii

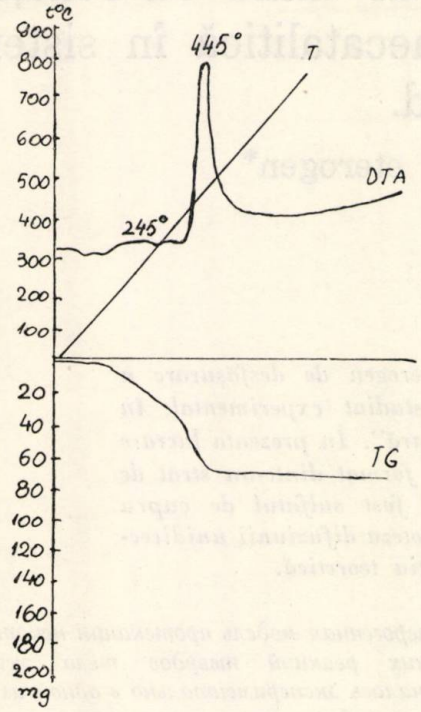


Fig. 3. Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a compusului $CrMel_3(SO_4)_{3/2}$.

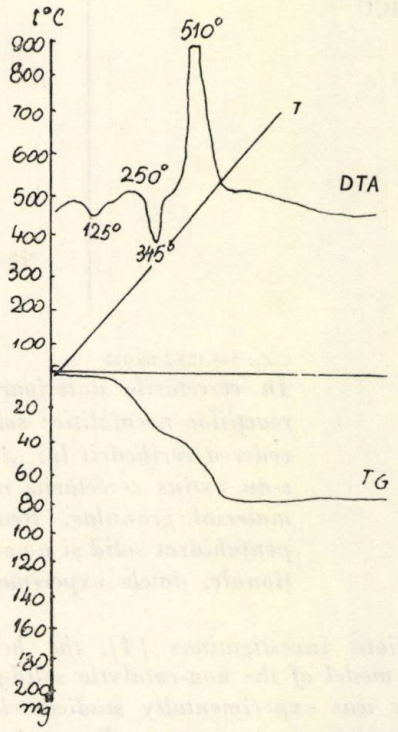


Fig. 4. Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a compusului $CrMel_3F_3$.

combinaţiei complexe şi eliminării oxizilor de azot şi carbon. Efectul exoterm găsit la 510°C se consideră că se datoreşte obţinerii finale de Cr_2O_3. Calculele teoretice prevăd o pierdere de 85%, faţă de 82%, găsită pe curba TG.

Concluzii

S-au obţinut o serie de compuşi $CrMel_3X_3$, unde $X = F^-$, Cl^-, NO_3^-, 3/2 SO_4^{2-}, NCS^-. Pe baza datelor spectrale, s-a stabilit faptul că ligandul melamina se află în interiorul sferei de coordinaţie, funcţionînd ca ligand bidentat.

Spectroscopia în IR dovedeşte acest lucru şi prin modificările pe care le suferă benzile proprii de vibraţie.

Anionii F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NCS^- sînt prezenţi în afara sferei de coordinaţie, în spectrele în IR găsindu-se benzile de vibraţie caracteristice anionilor liberi.

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială dovedeşte stabilitatea acestor compuşi. Descompunerea începe la 125—140°C şi continuă pînă la 505—510°C, ducînd în toate cazurile la Cr_2O_3.

Avînd în vedere indicaţiile din literatură [1, 2], cu privire la rolul unor combinaţii complexe ale Cr(III), care, în cantităţi extrem de mici determină realizarea unei cromări cu calităţi superioare, se are în vedere în continuare testarea posibilităţilor de aplicabilitate ale acestor noi compuşi, în tehnica depunerilor galvanice de crom.

Bibliografie

1. * * * Brevet Japan, Nr. 7425423 (Cl CO 9d, C_{25}b), C. A. **82**, P 143993.
2. KURZER, F. şi PITCHFORK, E. D., J. Chem. Soc., 1967, p. 3459.
3. LEVER, A. B. P., Inorganic Electronic Spectroscopy, New York, 1968, p. 275.
4. FIGGIS, B. N., Introduction to Ligand Fields, Interscience Publisheris, 1967, p. 156.
5. JORGENSEN, C. K., Absorption Spectra and Chemical Bonding., Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 179.
6. ORGEL, L. E., J. Chem. Soc., 1952, p. 4756.
7. GHEORGHIU, C., BICHIR, M., MĂRCULESCU, C., DIAMANDESCU, L. şi BARB, D., Rev. Roum. Chem. **24**, nr. 6 1979, p. 815.
8. GHEORGHIU, C., BICHER, M., MĂRCULESCU, C. şi MIHĂESCU A., Rev. Chim, 30, nr. 12, 1979, p. 1210.
9. GHEORGHIU, C., MĂRCULESCU, C. şi BICHER, M., Rev. Chim, **31**, nr. 7, 1980, p. 632.
10. NAKAMOTO, K., Infrared Spectre of Inorganic Coordination Compounds, Wiley Interscience, New York, 1970, p. 87.
11. SMOLIN, E. şi RAPOPART, L., S — Triazines and Derivatives, Wiley Interscience, New York, 1959, p. 329.

Intrat în redacţie: 23.VII.1982

RADU Z. TUDOSE
VIORICA NICU

Transfer de masă cu reacție chimică necatalitică în sisteme solid—fluid.

III. Modelul eterogen*

C.Z.: 541.123.2:66.012

În cercetările anterioare [4], modelul eterogen de desfășurare a reacțiilor necatalitice solid—fluid a fost studiat experimental, în vederea verificării lui „într-o singură capilară". În prezenta lucrare s-au extins cercetările asupra unui model format dintr-un strat de material granular. Reactanții folosiți au fost sulfatul de cupru pentahidrat solid și amoniacul gazos. În ipoteza difuziunii unidirecționale, datele experimentale verifică ecuația teoretică.

In previous investigations [4], the heterogeneous model of the non-catalytic solid-fluid processes was experimentally studied with a view to prove it in one capillary. In the present paper the investigations were extended to a model made of a granular material layer. The reactives used were solid pentahydrate copper sulphate and gaseous ammonium. In the hypothesis of unidirectional diffusion, the experimental data prove the theoretical equation.

Гетерогенная модель протекания некаталитических реакций твердое тело жидкость изучалась экспериментально в одной из предыдущих работ с целью ее проверки в одном капилляре. В настоящей работе исследования были распространены на модель, состоящую из слоя гранулярного материала. В качестве реактивов применялись твердый пятигидратный сульфат меди и газообразный аммиак. При предположении об однонаправленной диффузии экспериментальные данные подтверждаюрт теоретическое уравнение.

Modelul eterogen al reacțiilor necatalitice solid—fluid descrie evoluția procesului în care reacția chimică are loc cu viteză foarte mare, difuziunea prin stratul poros fiind treapta determinantă de viteză [2, 3, 7].

În cercetările anterioare [4] s-a studiat experimental modelarea procesului într-o singură capilară în vederea verificării modelului eterogen. În continuare s-au extins cercetările asupra unui model format dintr-un strat de material granular care reproduce procesul ce se desfășoară într-o particulă poroasă.

Considerații teoretice

Modelarea matematică a proceselor necatalitice solid—fluid s-a efectuat impunînd cîteva ipoteze simplificatoare. Regimul se consideră cvasistaționar. Distribuția inițială a reactantului solid în stratul poros este considerată uniformă, coeficienții de difuziune sînt constanți în timpul procesului iar concentrația reactantului gazos în masa fazei gazoase se menține constantă. Se consideră că între solid și gaz are loc o reacție de forma generală:

$$aA(g) + B(s) \rightarrow \text{produse} \qquad (1)$$

Pentru cazul difuziunii unidirecționale ecuația de bilanț a reactantului gazos, rezolvată cu condițiile limită corespunzătoare [5] conduce la următoarea relație pentru timpul de conversie adimensional:

$$\tau = 1 - \lambda_c + \frac{K_{Ti,c}^2}{L}(1-\lambda_c)\left(1+\frac{1}{K_{Sh,c}}\right) - \frac{K_{Ti,c}^2}{2L}\left(1-\lambda_c^2\right) \qquad (2)$$

În ipoteza rezistenței la difuziune în stratul limită exterior neglijabilă ($K_{Sh,c} \rightarrow \infty$), efectuînd substituțiile necesare și ținînd cont că viteza de reacție este foarte mare ($k_s \rightarrow \infty$), relația (2) conduce la o dependență parabolică între conversia reactantului solid și timp de forma:

$$t = \frac{aC_{B0}L^2}{2D_{Ac}C_{A0}} X^2 \qquad (3)$$

Compararea datelor experimentale cu relația (3), cunoscînd toți parametrii ce intervin, permite verificarea modelului eterogen de desfășurare a reacției.

Tehnica experimentală

Reacția, de forma generală (1), aleasă pentru verificarea modelului eterogen este:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) + 4NH_3(g) \rightarrow Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O(s) + 4H_2O \qquad (4)$$

* Lucrare comunicată la al II-lea Congres Național de Chimie București, 7—10 septembrie 1981.

Prof. dr. doc. RADU Z. TUDOSE și dr. chim. VIORICA NICU, Institutul politehnic — Iași. Facultatea de tehnologie chimică.

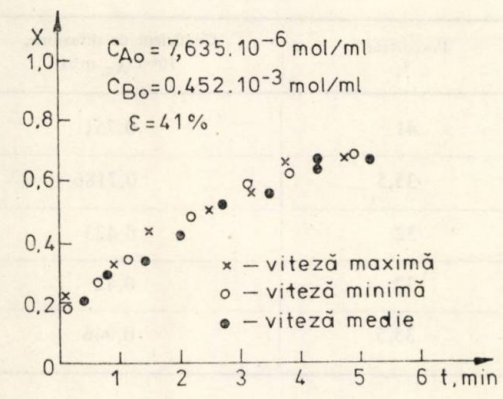


Fig. 1. Influența difuziunii prin filmul limită exterior asupra desfășurării procesului.

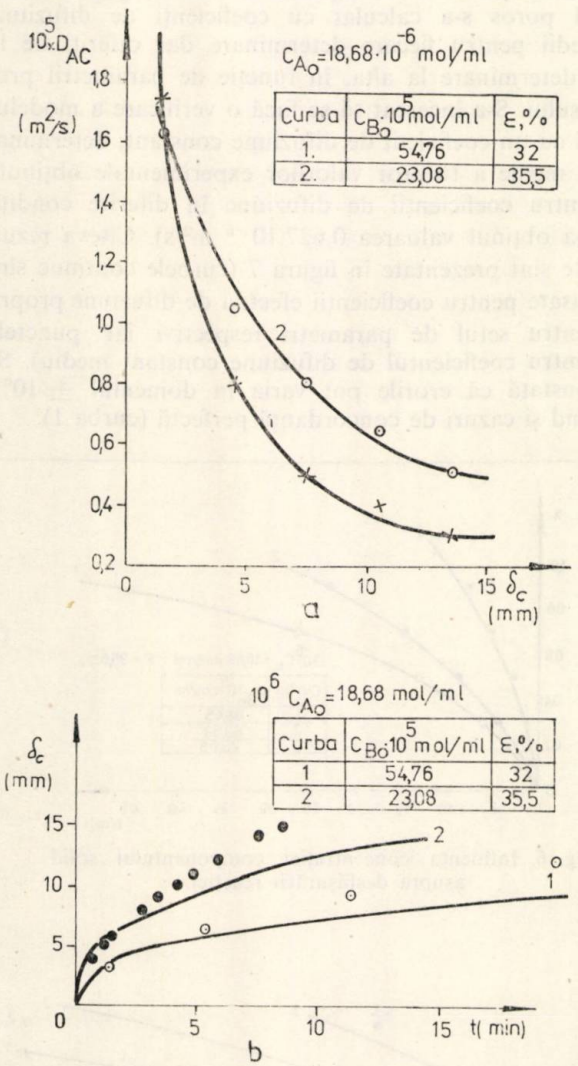


Fig. 2. Verificarea modelului eterogen cu coeficient de difuziune variabil în stratul poros.
a—variația coeficientului de difuziune în stratul poros; *b*—deplasarea frontului de reacție (curba teoretică și punctele experimentale).

Reacția se desfășoară cu viteză foarte mare și este însoțită de schimbarea de culoare a componentului solid, permițînd astfel urmărirea vizuală a deplasării frontului de reacție în timp.

Sulfatul de cupru pentahidrat este depus uniform pe granulele de nisip cuarțos. Materialul astfel obținut este introdus în tuburi de sticlă care se atașează la un circuit gazos închis ce conține amoniac de concentrație cunoscută și constantă. Instalația este astfel dotată încît permite reglarea vitezei de circulație a curentului gazos în sistem și a temperaturii în sistem.

Determinările s-au făcut în condiții variate de concentrație a amoniacului în fază gazoasă (5.10^{-6} — 20.10^{-6} mol/ml), concentrație a sulfatului de cupru (10^{-3} — 10^{-4} mol/ml), la diferite viteze de trecere a curentului gazos prin sistem și diferite porozități ale materialului solid. Temperatura sistemului s-a menținut constantă la 18°C și s-a urmărit, la fiecare determinare, deplasarea în timp a suprafeței de reacție. Parametrii procesului s-au determinat prin metode cunoscute [4]. Pentru determinarea porozității materialului solid s-au folosit două metode: aceea a îmbibării și a dislocării [1]. Coeficientul efectiv de difuziune a reactantului gazos prin stratul poros s-a determinat printr-o metodă originală [6] care a permis și trasarea curbei de variație a acestuia pe direcția difuziunii.

Rezultate experimentale și verificarea modelului eterogen

Ipotezele simplificatoare introduse în modelarea procesului au fost unele respectate prin modul de conducere a experimentărilor (cele referitoare la concentrația componenților), iar altele au fost verificate. Astfel, urmărind evoluția proceselor ce se desfășoară la viteze diferite de circulație a curentului gazos în sistem, celelalte condiții fiind menținute constante, se poate trage o concluzie asupra influenței rezistenței la difuziune în stratul limită exterior. Evoluția proceselor pentru cele trei valori ale vitezei curentului de gaz (maximă, medie și minimă) este destul de apropiată (fig. 1) ceea ce dovedește că difuziunea externă nu influențează hotărîtor procesul.

Verificarea modelului eterogen pentru procese ce au loc în interiorul tuburilor [4] a condus la concluzia că trebuie luată în considerație variația coeficientului de difuziune de-a lungul tubului și nu valoarea constantă a acestuia. Drept urmare, pe baza curbelor de variație a coeficientului de difuziune pe lungimea tubului (fig. 2a) s-a determinat evoluția teoretică a procesului în stratul poros (fig. 2b) (curba continuă) — în condițiile indicate. Punctele experimentale nu se dispun mulțumitor pe curba teoretică.

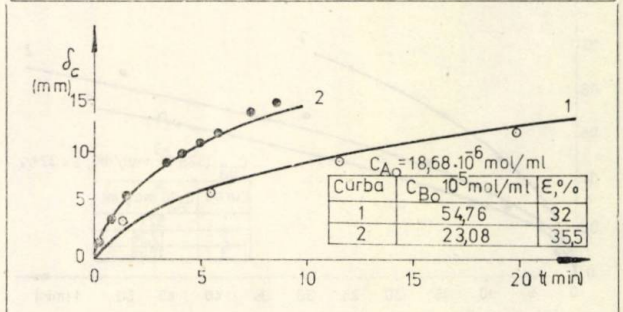


Fig. 3. Verificarea modelului eterogen cu coeficient de difuziune constant în stratul poros.

Tabelul 1

Nr. crt.	Concentrația componentului gazos. $10^6 \cdot C_{Ao}$, mol/ml	Concentrația componentului solid $10^5 \cdot C_{Bo}$, mol/ml	Porozitate, %	Coeficient de difuziune, $10^6 \cdot D_{Ac}$, m²/s
1	18,68	54,76	41	0,751
2	18,68	48,55	35,5	0,7186
3	18,68	53,08	32	0,423
4	12,38	52,8	32	0,42
5	18,68	23,08	35,5	0,946

În aceste condiții s-a revenit la ipoteza de coeficient de difuziune constant în stratul poros. Din curbele de variație a coeficienților de difuziune de-a lungul stratului poros s-au calculat valorile medii ale acestora. Tabelul 1 prezintă cîteva valori medii ale coeficienților de difuziune pentru diferite porozități și concentrații ale componenților.

Deplasarea teoretică a frontului de reacție (curba continuă) se apropie de data aceasta mai mult de punctele experimentale (fig. 3) pentru cele două cazuri prezentate în figura 2.

Concordanță satisfăcătoare se observă și în graficele din figurile 4, 5 și 6 care prezintă influența porozității stratului, a concentrației componentului gazos și respectiv a concentrației componentului solid asupra desfășurării procesului.

Timpul necesar pentru atingerea aceleiași conversii a componentului solid este cu atît mai redus cu cît stratul prezintă o porozitate mai mare și concentrația reactantului gazos este mai ridicată.

Evoluția teoretică a procesului solid—gaz din stratul poros s-a calculat cu coeficienți de difuziune medii pentru fiecare determinare dar diferiți de la o determinare la alta, în funcție de parametrii procesului. S-a încercat să se facă o verificare a modelului cu un coeficient de difuziune constant, determinat ca medie a tuturor valorilor experimentale obținute pentru coeficienții de difuziune în diferite condiții (s-a obținut valoarea $0{,}627.10^{-5}$ m²/s). Cîteva rezultate sînt prezentate în figura 7 (curbele continue sînt trasate pentru coeficienții efectivi de difuziune proprii pentru setul de parametri respectivi iar punctele pentru coeficientul de difuziune constant mediu). Se constată că erorile pot varia în domeniul $\pm$ 10%, fiind și cazuri de concordanță perfectă (curba 1).

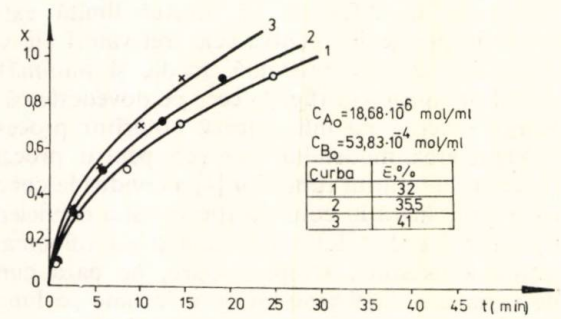


Fig. 4. Influența porozității stratului asupra desfășurării reacției.

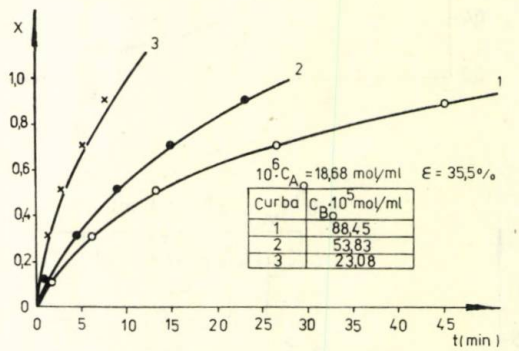


Fig. 6. Influența concentrației componentului solid asupra desfășurării reacției.

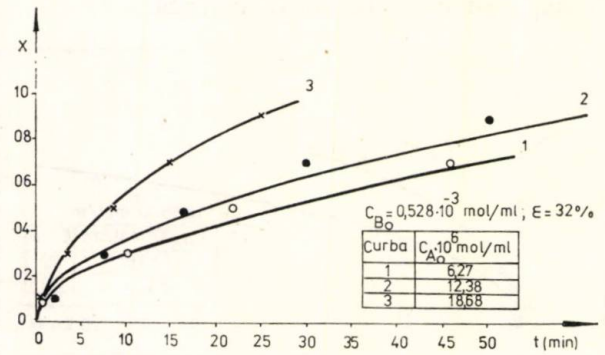


Fig. 5. Influența concentrației componentului gazos asupra evoluției reacției.

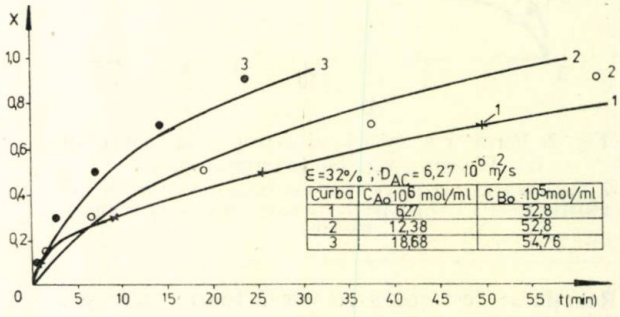


Fig. 7. Verificarea modelului eterogen pentru diferite condiții cu coeficient de difuziune identic.

Pentru un strat poros care urmează să intre într-un proces de reacție cu un fluid se poate face deci o singură (sau cîteva) determinare a valorii coeficientului de difuziune a fluidului în strat. Cu această valoare se poate aprecia evoluția procesului, cu o aproximație relativ bună, cunoscînd concentrația reactantului solid în strat, grosimea stratului și concentrația reactantului gazos. Se poate considera aproximarea satisfăcătoare mai ales datorită erorilor care în general afectează coeficienții efectivi de difuziune.

Concluzii

Pentru verificarea modelului eterogen de desfășurare a reacțiilor necatalitice solid — fluid într-un strat poros de solid s-au aplicat ecuațiile modelării la reacția dintre sulfat de cupru pentahidrat (solid) și amoniac (gazos). Spre deosebire de cazul cînd aceeași reacție se desfășoară în tuburi, reactantul solid fiind depus pe pereții interiori ai acestora, în cazul stratului poros modelul eterogen se verifică în toate ipotezele simplificatoare introduse în modelarea matematică.

Notații

a — coeficient stoichiometric, adimensional;
C_A — concentrația reactantului gazos, mol/L^3 C_{Ao} — în masa fazei gazoase; C_{Ac} — în stratul de cenușă;
C_B — concentrația reactantului solid, mol/L^3; C_{Bo} — concentrația inițială;
D_{Ac} — coeficient efectiv de difuziune în stratul de cenușă, L^2/$\varnothing$;
k_{tA} — coeficient de transfer de masă prin stratul limită exterior, L/$\varnothing$
k_v constanta vitezei de reacție raportată la volum, L^3/mol $\varnothing$
$K_{Sh,c} = k_{tA}L/D_{Ac}$ — număr de comparație Sherwood pentru zona de cenușă, adimensional;
$K_{Ti,c} = L\sqrt{ak_vC_{Bo}/D_{Ac}}$ — număr de comparație Thiele pentru zona de cenușă, adimensional;
l — distanța în direcția difuziunii, L;
l_c — grosimea miezului nereacționat, L;
L — lungimea tubului, L;
t — timp, $\varnothing$;
X — conversia reactantului solid, adimensional;
δ_c — grosimea zonei de cenușă, L;
λ_c — δ_c/L, adimensional;
τ — timp adimensional.

Bibliografie

1. CRISTEA, N., „Hidraulică subterană" I, Ed. tehnică, București, 1956
2. LEVENSPIEL, O., „Chemical Reaction Engineering", Wiley, New York, 1962.
3. TUDOSE, R., NICU, V., Rev. Chim., 27, nr. 5, 1976, p. 411.
4. TUDOSE, R., NICU, V., Rev. Chim., 30, nr. 5, 1979, p. 460.
5. TUDOSE, R., LUNGU, M., SIMIONESCU, Cr., Cellulose Chemm. Tech., 6, 1972, p. 333.
6. TUDOSE, R., NICU, V., Bul. I.P.G. Ploiești, 9, (XXIX), 1979, p. 63.
7. YAGI, S., KUNII, D., Fifth International Symposium on Combustion, Reinhold, New York, 1955, p. 231.

Intrat în redacție: 22.V.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mn Manganese. C 9. Compounds of Manganese with Phosphorus, Arsenic, Antimony. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Mn. Mangan C 9. Compuși ai manganului cu fosfor, arsen, stibiu.** Springer Verlag, Berlin, 1983, 456 pg.

Volumul C 9 se adaugă celor 13 publicate pînă în prezent, despre mangan și tratează combinațiile acestui element cu fosfor, arsen sau stibiu, în compuși binari, precum și în combinații care mai pot conține, în plus, oxigen, halogeni, sulf, seleniu și unele metale. Printre combinațiile prezentate în volum, se numără, deci, fosfuri, fosfați, tiofosfați, halogenofosfați, arseniuri, arsenați și stibiuri. Se încearcă o prezentare exhaustivă a datelor cunoscute din literatură, pentru fiecare din aceste tipuri de combinații.

Continuînd numerotarea capitolelor din volumul C8, volumul recenzat începe cu capitolul 15, „Mangan și fosfor", în care sînt prezentate sistemul Mn-P, fosfurile de mangan, compușii cu fosfor, mangan și alte metale (de exemplu, sistemele Li-Mn-P, fosgurile NaMnP și $CaMn_2P_2$, precum și numeroase combinații, prezente în sistemele In-Mn-P, V-Mn-P, Cr-Mn-P, Mo-Mn-P, W-Mn-P), apoi mono- și poli- fosfații de mangan, fosfații complecși ai manganului cu alte metale (de exemplu $LiMnPO_4$ sau $NaMn(PO_3)_3$, pentru a nu cita decît două exemple dintr-o listă foarte lungă), heteropolicombinațiile de tipul molibdomanganofosfaților și wolframomanganofosfaților etc. Dacă în volum compușii care conțin mangan, fosfor, oxigen și încă un element sînt tratați în 130 pagini, combinațiile manganului cu fosfor și azot ocupă doar trei rînduri, în care se citează solubilitatea azotului în aliajul MnP. Alte combinații cu mangan, fosfor și azot se pare că nu sînt cunoscute.

În același capitol, sînt prezentați, apoi, compușii manganului cu fosfor și halogeni (halogenofosfați și săruri duble), cu fosfor și sulf (tiofosfați, sulfatofosfați de mangan), fosfor și selen (selenofosfați etc.). Sînt descrise, în continuare, combinațiile cu fosfor și carbon (sistemul Mn-P-C, carbonato-fosfați) și combinațiile cu fosfor și siliciu (sistemul Mn-P-Si, silicato-fosfați).

Capitolul 16 are o structură asemănătoare, tratînd compușii manganului, care conțin arsen și, eventual, în plus, alte elemente, desigur, cu mai puține exemple decît în cazul analogilor cu fosfor. Printre acestea, se numără unele minerale complexe, care conțin mangan și arsen.

Dintre combinațiile manganului cu stibiu, sînt tratate, în capitolul 17, numai stibiurile.

Volumul recenzat conține o sinteză a literaturii publicate, pînă în anul 1980, cu unele date și din publicațiile mai recente.

Volumul este integral scris în limba engleză, deși autorii sînt documentariști ai Institutului Gmelin, din R.F.G.

Conținutul acestui volum prezintă interes pentru specialiștii care lucrează în chimia manganului sau prelucrează minerale fosfatice cu mangan. Tratarea detaliată și enciclopedică, bogat documentată, oferă o sursă bibliografică unică, despre combinațiile manganului cu fosfor, arsen și stibiu.

I. HAIDUC

VIRGIL PAMFIL

Calculul pierderilor de presiune pentru lichide, gaze sau amestec bifazic, cu un minicalculator

C.Z. 681.3: 621.643: 2

Calculul pierderilor de presiune la curgerea fluidelor prin conducte, constituie o clasă de probleme a căror rezolvare rapidă și precisă, impune utilizarea calculatoarelor programabile. Algoritmul care se prezintă în lucrare acoperă întreaga clasă de probleme începînd cu cazurile cele mai simple ale curgerii lichidelor, a gazelor în conducte de orice lungime, a curgerii bifazice lichid-vapori (gaze), în conducte orizontale sau verticale. Corelațiile Lockhart-Martinelli pe care se bazează curgerea bifazică sînt exprimate cu relații originale. Se ține seama de compresibilitatea fluidului (gaze, fază mixtă), iar densitatea fazei mixte este calculată ținînd seama de fenomenul de alunecare (slipaj) dintre faze.

Pressure drop in horizontal or vertical pipes due to the incompressible, compressible or two phase-flow are calculated by means of a general algorithm. New equations for Lockhart-Martinelli correlations are included and all changes in flow conditions along the pipe are considered. The program written for Texas Instruments TI—59 minicomputer is ready for use and accompanying sample cases show how to do it.

Расчет потерь давления при течении жидкостей в трубопроводах представляет собой такую проблему, быстрое и точное решение которой требует применения программируемых ЭВМ. Соотношения Локхарт-Мартинелли на которых основано двухфазное течение выражены через оригинальные уравнения. Учитывается сжимаемость жидкости (газы, смешанная фаза), а плотность смешанной фазы рассчитывается с учетом явления скольжения фаз.

Calculul pierderilor de presiune prin frecare la curgerea lichidelor în conducte este cazul cel mai ușor de rezolvat, lichidele fiind practic incompresibile. În acest caz se folosesc relațiile de calcul (1)—(5), dintre care (3) și (4), relația Poiseuille și, respectiv, Colebrook, sînt reprezentate în diagramele Moody pentru coeficientul de frecare $F = f(RE)$.

Relația (5) este cunoscută ca ecuația Darcy-Fanning pentru calculul pierderilor de presiune prin frecare. Aceleași relații sînt aplicabile și la curgerea gazelor, dacă pierderile de presiune nu determină modificarea sensibilă a masei volumice. În caz contrar, calculul pierderilor de presiune se efectuează pe tronsoane, modificînd corespunzător presiunea pe tronson, masa volumică a gazului. Dacă se ia în considerație că aplicarea relației (4) necesită calculul coeficientului F, prin încercări succesive, și că, în general, volumul de calcule nu este neglijabil, rezultă că utilizarea unui algoritm și program adecvat se justifică chiar și în cazurile mai simple, de exemplu, al curgerii unui fluid monofazic.

Curgerea unui amestec bifazic (gaz-lichid) continuă să fie studiată de numeroși cercetători, care, însă, iau ca referință lucrările lui Lockhart-Martinelli pe sistemul apă—aer, în conducte orizontale de diametre mici. Verificarea ulterioară a rezultatelor obținute de Lockhart-Martinelli a confirmat aceste rezultate ca aplicabile într-un domeniu mai larg, astfel încît au putut fi generalizate.

Calculul pierderilor de presiune datorate frecării la curgerea prin conducte a unui amestec bifazic se bazează pe corelația $\Phi^2 = f(X_{tt})$, în timp ce densitatea amestecului bifazic și, respectiv, pierderea de presiune statică folosește cea de-a doua corelație Lockhart-Martinelli, și anume $R_L = f(X_{tt})$. Ambele corelații exprimă dependența funcției de parametrul X_{tt} definit de relația (6) și sînt redate în literatura de specialitate cel mai adesea sub formă grafică sau tabelară. Relațiile (7) și (8) adoptate pentru calculul funcțiilor Φ^2 și R_L au fost extrase dintr-o lucrare

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de inginerie tehnologică și proiectare pentru industria chimică — București.

anterioară [1], în care se prezintă noi modele matematice ale corelațiilor Lockhart-Martinelli.

Algoritmul

A fost conceput un algoritm general (fig. 1.) care rezolvă următoarele probleme independente:

— calculul pierderilor de presiune pentru lichide;
— calculul pierderilor de presiune pentru gaze;
— calculul pierderilor de presiune pentru un amestec bifazic (gaz–lichid).

Calculul pierderilor de presiune pentru lichide

Secvența de activități este următoarea:

1) calculul numărului RE;
2) analiza regimului de curgere;
3) calculul coeficientului de frecare F, corespunzător regimului de curgere (în cazul regimului de curgere turbulent, coeficientul de frecare F se calculează prin încercări succesive);
4) calculul pierderilor de presiune.

Calculul pierderilor de presiune pentru gaze

Se execută secvența de activități 1—4;

5) analiza restricției privind valoarea P calculată. În cazul în care $\Delta P \geqslant 9810$ conducta se împarte într-un număr dublu de tronsoane (micșorîndu-se la jumătate lungimea de calcul) și se reia cu activitatea 4. În cazul în care restricția este îndeplinită, se reia cu activitatea 4 pentru următorul tronson de conductă, calculîndu-se în prealabil masa volumică a gazului la presiunea remanentă;

6) se verifică dacă au fost calculate toate tronsoanele și, în caz afirmativ, pierderea de presiune în întreaga conductă ΔPT este suma pierderilor de presiune pe fiecare tronson. În alt caz, se reia calculul tronsonului următor începînd cu activitatea 4.

Calculul pierderilor de presiune pentru amestecul bifazic (gaz-lichid)

Se calculează pierderea de presiune pentru gaze, considerate independent (activitățile 1—4);

5) analiza restricției privind ΔP calculată. În cazul în care $\Delta P \geqslant 9810$ conducta se împarte într-un număr dublu de tronsoane (micșorîndu-se la jumătate lungimea de calcul) și se reia cu activitatea 4. În cazul în care restricția este îndeplinită, se calculează pierderea de presiune pentru lichid, considerat independent;

6) se calculează parametrul X_{tt} cu relația (6) și fracția volumică de lichid R_L cu relația (8):

7) se calculează parametrul Φ^2 cu relația (7):

8) se calculează pierderile de presiune ale amestecului bifazic ΔPB cu relația (9), masa volumică medie a amestecului bifazic cu relația (10) și masa volumică a gazului la presiunea remanentă;

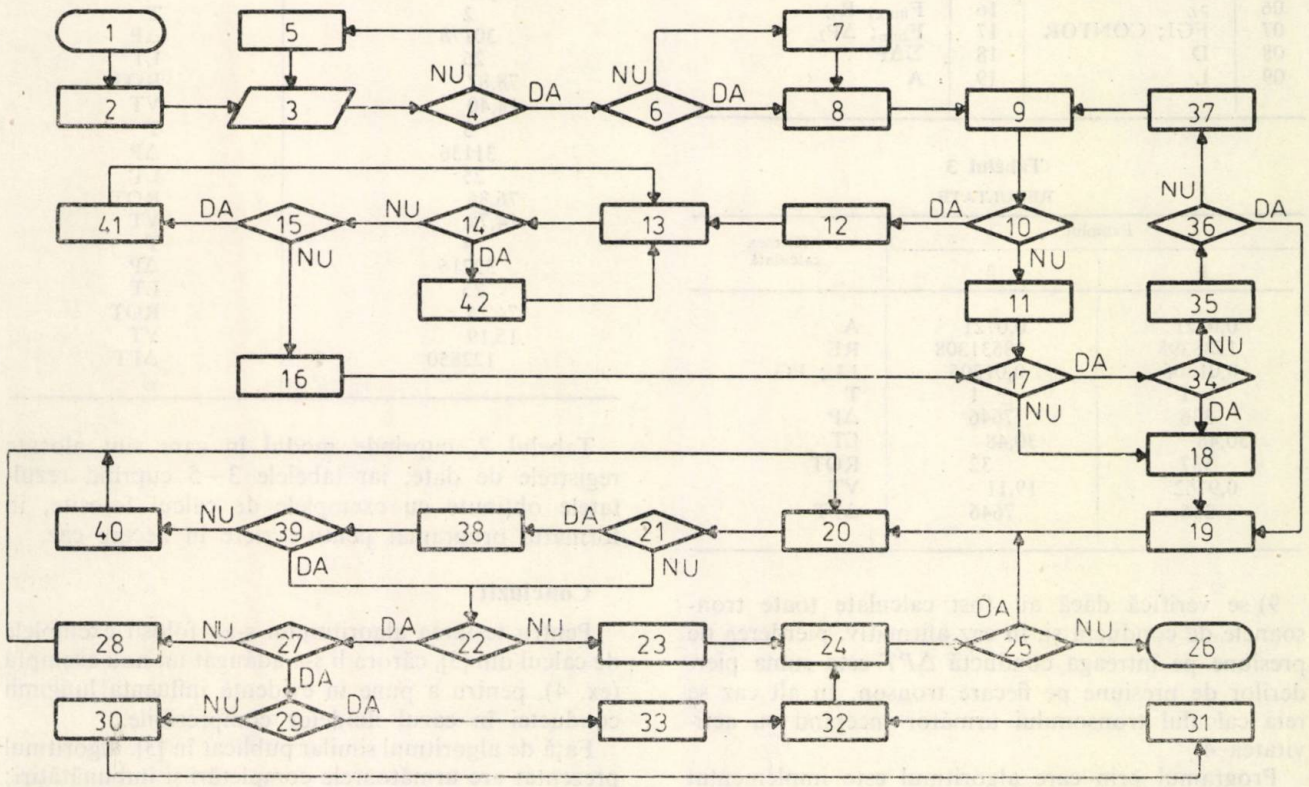


Fig. 1. Schema logică

1. START A; *2.* i = 1; *3.* ENTER DATA i; *4.* i = 11; *5.* i = i+1. *6.* IFF 1; *7.* STF 1; *8.* A(1), PRT; i = 1; *9.* RE(2); PRT; *10;* RE $\geqslant$ 2000; *11.* F(3); *12.* $F_{max} = 0{,}1$; $F_{min} = 0{,}01$; *13, 14, 15,* 41 și 42. Rezolvă F′ (4) prin încercări succesive; *16.* F = F′; *17.* IFF 1; *18.* FL = F; PRT; *19.* $\rho_t = \rho_0$; i = N = T = 1; LT = L; *20.* ΔP(5); *21.* IFF 1; *22.* IFF 3; *23.* $\Delta P_L = \Delta P$; $R_L = 0$, *24.* i = 1; T = N—T+1; PRT; ΔP; PRT; Σ; L = L—LT; ρ_T (10); PRT; V (11); PRT; $\rho_G = \rho_1$ (P— Σ)/P; STF 1; *25.* DSZ T; *26.* $\Delta P_T = \Sigma$; PRT; END; *27.* $9810 \geqslant \Delta P_G$; *28.* i = 1; N = N+T; STF 1; T = 2T; LT = L/T; *29.* $W_L = 0$; *30.* X_{tt} (6); *31.* R_L (8); $\varnothing^2$(7); *32.* ΔP(9); *33.* $R_L = 0$; $\varnothing^2 = 1$; *34.* IFF 2; *35.* FG = F; PRT; *36.* $W_L = 0$; *37.* i = 4; STF 2.

EXEMPLE DE CALCUL

Tabelul 1

DATE DE INTRARE

M	Data	Exemplul 1	Exemplul 2	Exemplul 3	Exemplul 4
01	W_x	37,8	44,1	44,1	44,1
02	μ_x	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
03	ρ_x	537	32	32	32
04	W_L	0	0	37,8	37,8
05	μ_L	0	0	0,0001	0,0001
06	ρ_L	0	0	537	537
07	FGI	0	1	1	1
08	D	0,303	0,303	0,303	0,303
09	L	30,48	30,48	30,48	100
10	P	689500	689500	689500	689500
FLUID		L	G	B	B

Tabelul 2

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

R	Data	R	Data
00	i	10	P
01	W_x	11	REG; LT
02	μ_x; X_{tt}	12	FG
03	ρ_x	13	N
04	W_L	14	REL; ΔPG; ΔP
05	μ_L	15	FG
06	ρ_L	16	F_{max}; R_L
07	FGI; CONTOR	17	F_{min}; ΔP_L
08	D	18	$\Sigma\Delta P$
09	L	19	A

Tabelul 3

REZULTATE

Exmplul 1	Exmplul 2	Mărimea calculată
0,0721	0,0721	A
1588398	18531308	RE
0,01306	0,01305	FL; FG
1	1	T
336	7646	ΔP
30,48	30,48	LT
537	32	ROT
0,9762	19,11	VT
336	7646	ΔPT

9) se verifică dacă au fost calculate toate tronsoanele de conductă şi, în caz afirmativ, pierderea de presiune pe întreaga conductă ΔPT este suma pierderilor de presiune pe fiecare tronson. În alt caz se reia calculul tronsonului următor începînd cu activitatea 4.

Programul prin care algoritmul este implementat pe calculatorul Texas Instruments TI-59 este prezentat în tabelul 6.

După comanda START care se realizează prin apăsarea tastei A, calculatorul afişează succesiv mesaje de forma M,MMM..., corespunzător datelor de intrare necesare calculului pentru cazul considerat, ca în tabelul 1.

Tabelul 4

REZULTATE

Exemplul 3	Mărimea calculată
0,0721	A
18531308	RE
0,01305	FG
1588398	RE
0,01374	FL
1	T
35746	ΔP
30,48	LT
80,79	ROT
14,058	VT
35746	ΔPT

Tabelul 5

REZULTATE

Exemplul 4	Mărimea calculată
0,0721	A
18531308	RE
0,01305	FG
1588398	RE
0,01374	FL
1	T
29319	ΔP
25	LT
80,79	ROT
14,06	VT
2	T
30178	ΔP
25	LT
78,87	ROT
14,40	VT
3	T
31136	ΔP
25	LT
76,86	ROT
14,78	VT
4	T
32216	ΔP
25	LT
74,75	ROT
15,19	VT
122850	ΔPT

Tabelul 2, cuprinde modul în care sînt alocate registrele de date, iar tabelele 3—5 cuprind rezultatele obţinute cu exemplele de calcul folosite, în formatul programat pentu scriere în fiecare caz.

Concluzii

Pentru testarea algoritmului s-au folosit exemplele de calcul din [3], cărora li s-a adăugat un nou exemplu (ex. 4), pentru a pune în evidenţă influenţa lungimii conductei în cazul fluidelor compresibile.

Faţă de algoritmul similar publicat în [3], algoritmul prezentat are următoarele completări şi îmbunătăţiri:

— completează modelul matematic cu relaţia (8) originală şi extinde astfel aplicabilitatea algoritmului şi în cazul conductelor verticale, permiţînd calculul presiunii;

— include restricţia care ţine seamă de compresibilitatea fazei gazoase şi extinde astfel aplicabilitatea algoritmului la conducte de orice lungime;

Tabelul 6

000	R/S	060	1	120	0	180	2	240	OP	300	11	360	RCL	420	CP	480	RCL	540	STF
1	RST	1	7	1	0	1	1	1	20	1	OP	1	05	1	RCL	1	02	1	2
2	LBL	2	OP	2	0	2	2	2	OP	2	06	2	−	2	04	2	LNX	2	4
3	A	3	04	3	1	3	7	3	20	3	INV	3	STO	3	EQ	3	−	3	STO
4	CMS	4	RC*	4	X/T	4	OP	4	ST*	4	SUM	4	03	4	RST	4	÷	4	00
5	1	5	00	5	RCL	5	04	5	00	5	09	5	DSZ	5	RCL	5	(	5	GTO
6	1	6	×	6	16	6	RC*	6	PRT	6	3	6	7	6	17	6	1	6	CLR
7	X/T	7	RCL	7	+	7	00	7	IFF	7	5	7	÷	7	+	7	+	7	LBL
8	LBL	8	08	8	RCL	8	OP	8	1	8	3	8	ADV	8	RCL	8	.	8	GTO
9	INV	9	÷	9	17	9	06	9	GTO	9	2	9	7	9	14	9	1	9	STF
010	OP	070	RCL	130	−	190	LBL	250	LBL	310	3	370	5	430	−	490	1	550	3
1	20	1	19	1	÷	1	.	1	×	1	7	1	3	1	√	1	3	1	CP
2	RCL	2	OP	2	2	2	RCL	2	IFF	2	OP	2	3	2	STO	2	2	2	RCL
3	00	3	20	3	−	3	03	3	3	3	04	3	3	3	02	3	1	3	04
4	GE	4	÷	4	ST*	4	STO	4	EE	4	RCL	4	7	4	PAU	4	×	4	EQ
5	LNX	5	RC*	5	00	5	05	5	STO	5	03	5	OP	5	LBL	5	RCL	5	×
6	÷	6	00	6	√	6	1	6	17	6	+	6	04	6	−	6	02	6	4
7	.	7	−	7	1/X	7	STO	7	0	7	RCL	7	RCL	7	√	7	LNX	7	STO
8	9	8	OP	8	+	8	00	8	STO	8	16	8	18	8	×	8	−	8	00
9	9	9	06	9	(	9	STO	9	16	9	×	9	OP	9	.	9	INV	9	INV
020	−	080	X/T	140	CE	200	13	260	LBL	320	(	380	06	440	3	500	LNX	560	STF
1	R/S	1	9	1	×	1	STO	1	−	1	RCL	1	ADV	1	2	1	PAU	1	1
2	ST*	2	SUM	2	2	2	07	2	STF	2	06	2	ADV	2	0	2	LBL	2	GTO
3	00	3	00	3	.	3	RCL	3	1	3	−	3	ADV	3	4	3	+	3	÷
4	GTO	4	×	4	5	4	09	4	1	4	RCL	4	RST	4	1	4	PRD	4	LBL
5	INV	5	2	5	1	5	STO	5	STO	5	03	5	LBL	5	−	5	17	5	STO
6	LBL	6	2	6	÷	6	11	6	00	6	−	6	EE	6	.	6	GTO	6	RC*
7	LNX	7	3	7	OP	7	LBL	7	3	7	OP	7	RCL	7	0	7	−	7	00
8	CP	8	−	8	30	8	÷	8	7	8	06	8	14	8	5	8	LBL	8	STO
9	RCL	9	X/T	9	RC*	9	.	9	OP	9	X/T	9	X/T	9	0	9	RST	9	16
030	07	090	ST*	150	00	210	8	270	04	330	4	390	9	450	9	510	0	570	GTO
1	EQ	1	00	1	OP	1	1	1	RCL	1	2	1	8	1	×	1	STO	1	√
2	CE	2	OP	2	20	2	×	2	13	2	3	2	1	2	RCL	2	16	2	LBL
3	STF	3	20	3	+	3	RCL	3	−	3	7	3	0	3	02	3	RCL	3	1/X
4	1	4	GE	4	8	4	11	4	RCL	4	OP	4	GE	4	−	4	14	4	RC*
5	LBL	5	X/T	5	0	5	÷	5	07	5	04	5	SBR	5	.	5	STO	5	00
6	CE	6	1/X	6	9	6	RCL	6	+	6	RCL	6	1	6	0	6	17	6	STO
7	1	7	×	7	2	7	08	7	1	7	01	7	STO	7	4	7	1	7	17
8	3	8	6	8	7	8	Y^X	8	−	8	+	8	00	8	0	8	GTO	8	GTO
9	OP	9	4	9	1/X	9	5	9	OP	9	RCL	9	RCL	9	9	9	+	9	√
040	04	100	−	160	÷	220	×	280	06	340	04	400	07	460	2	520	LBL	580	
1	π	1	ST*	1	RCL	1	RC*	1	7	1	−	1	SUM	1	1	1	RCL		
2	×	2	00	2	08	2	00	2	5	2	÷	2	13	2	3	2	IFF		
3	RCL	3	GTO	3	)	3	X^2	3	3	3	X/T	3	2	3	−	3	2		
4	08	4	X^2	4	LOG	4	÷	4	3	4	÷	4	PRD	4	STO	4	SUM		
5	X^2	5	LBL	5	×	5	2	5	OP	5	RCL	5	07	5	16	5	2		
6	÷	6	X/T	6	2	6	SUM	6	04	6	19	6	RCL	6	PAU	6	1		
7	4	7	.	7	−	7	00	7	RCL	7	−	7	09	7	2	7	2		
8	−	8	1	8	GE	8	RC*	8	14	8	OP	8	÷	8	.	8	2		
9	STO	9	STO	9	1/X	9	00	9	OP	9	06	9	RCL	9	9	9	OP		
050	19	110	16	170	|X|	230	−	290	06	350	RCL	410	07	470	3	530	04		
1	OP	1	.	1	GE	1	X/T	1	SUM	1	10	1	−	1	3	1	RC*		
2	06	2	0	2	STO	2	9	2	18	2	−	2	STO	2	7	2	00		
3	1	3	1	3	LBL	3	SUM	3	2	3	RCL	3	11	3	−	3	OP		
4	STO	4	STO	4	X^2	4	00	4	7	4	18	4	STF	4	.	4	06		
5	00	5	17	5	IFF	5	X/T	5	3	5	−	5	1	5	5	5	OP		
6	LBL	6	LBL	6	1	6	×	6	7	6	÷	6	GTO	6	7	6	RCL		
7	CLR	7	√	7	RCL	7	RC*	7	OP	7	RCL	7	÷	7	1	7	04		
8	3	8	.	8	LBL	8	00	8	04	8	10	8	LBL	8	2	8	EQ		
9	5	9	0	9	SUM	9	−	9	RCL	9	×	9	SBR	9	×	9	.		

— include relația (7) originală care, fiind mai simplă, are și avantajul unei precizii superioare.

Notații de calcul

$$A = \pi D^2/4 \ (1); \quad RE = WD/A\mu \ (2); \quad F = 64/RE \ (3);$$

$$1/\sqrt{F} = -2\log(2{,}51/RE\sqrt{F} + 1/80927D) \ (4) \quad \Delta P =$$

$$= 0{,}81F(LT)W^2/D^2\rho \ (5); \quad X_{tt} = (\Delta P_L/\Delta P_G)^{0{,}5} \ (6);$$

$$\Phi^2 = \exp(2{,}9337 - 0{,}5712\ln X_{tt})/(1 + 0{,}11321\ln X_{tt}) \ (7);$$

$$R_L = -0{,}0409213 + 0{,}32041\sqrt{X_{tt}} - 0{,}0509X_{tt} \ (8); \quad \Delta P_B =$$

$$= \Phi^2 \Delta P_L \ (9); \quad \rho_T = \rho_G + R_L(\rho_L - \rho_G) \ (10); \quad V = (W_G +$$

$$+ W_L)/\rho_T A \ (11).$$

Notații

W	— debit masic, kg/s;
μ	— viscozitatea, kg/ms;
ρ	— masa volumică, kg/m³;
D	— diametrul interior al conductei, m;
L	— lungimea conductei, m;
$LT = L/N$	— lungimea unui tronson de conductă, m;
N	— numărul de tronsoane ale conductei, adim.;
T	— tronsonul nr. T;
P	— presiunea la intrare în tronsonul $T = 1$, N/m²;
ΔP	— pierderea de presiune, N/m²;
Σ	— suma pierderilor de presiune pe tronsoanele calculate, N/m²;
ρ_1	— masa volumică a gazului (vaporilor) la presiunea P, kg/m³;
ρ_G	— masa volumică a gazului (vaporilor) la presiunea $(P - \Sigma)$, kg/m³;
ρ_T	— masa volumică (gaz; lichid sau bifazic) la intrare în tronsonul T, kg/m³;
X_{tt}	— parametrul lui Lockhart-Martinelli definit de relația (6);
R_L	— fracția volumetrică de lichid [conf. relației (8)];
Φ^2	— raportul dintre pierderea de presiune a amestecului bifazic și pierderea de presiune a fazei lichide considerată independent, adim.;
V	— viteza de curgere în conductă, m/s.

Indice subscris

L	— referitor la lichid;
G	— referitor la gaz;
B	— referitor la amestecul bifazic.

Bibliografie

1. PAMFIL V., Rev. Chim.; 34, nr. 8, 1983.
2. KERN, R., Chem. Engng., iunie 23, 1975, p. 145.
3. BLACKWELL, W. W., Chem. Engng., sept. 7, 1981, p. 121.
4. FAIR, R. J., Petroleum Refiner, febr., 1960, p. 105.

Intrat în redacție: 22.XI.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Tc. Technetium. Supplement Volume 1. General Properties. Isotopes. Production. Biology. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. Tc. Tehneţiu. Volum suplimentar 1. Proprietăţi generale. Izotopi. Producere. Biologie.** Springer Verlag, Berlin, 1982., 307 pag.

Volumul tratatului Gmelin dedicat elementului 43, tehneţiu, reprezintă o nouă completare a seriei despre elementele radioactive şi aduce o sinteză a informaţiilor despre acest element într-o monografie bogat documentată, opera unui colectiv de unsprezece autori, din S.U.A., R.F.G., Brazilia şi Marea Britanie.

Tehneţiul este un element artificial, care nu are izotopi stabili şi, prin urmare, nu este cunoscut în natură. În prezent, se cunosc peste treizeci de izotopi radioactivi ai acestui element, dintre care izotopul ^{98}Tc are un timp de înjumătăţire lung (4,2 milioane ani) insuficient, totuşi, pentru ca să asigure prezenţa sa în scoarţa terestră. Izotopul ^{99,m}Tc este aplicat pe scară largă, în scopuri medicale. Singurul izotop obţinut în cantităţi de ordinul kilogramelor este ^{99}Tc. Primul capitol al volumului prezintă istoria interesantă a tehneţiului. Existenţa sa a fost prevăzută de Mendeleev, care l-a denumit ekamangan, după locul pe care trebuia să îl ocupe în sistemul periodic. Moseley a confirmat, prin studii asupra emisiei de raze X a elementelor, că trebuie să existe un element necunoscut cu număr de ordine 43. Elementul a fost descoperit în 1937, de Perrier şi Segré, după ce mai mulţi autori, printre care soţii Noddack, anunţaseră în mod eronat descoperirea noului element, pe care l-au şi botezat Mazurium, nume sub care a şi apărut în primul volum al tratatului Gmelin, dedicat acestui element, în 1941. Este interesant de notat că elementul 43 a mai fost citat (eronat) în literatură, sub denumirea de ilmenium, davyum, lucium, nipponium şi moseleyum. Descoperirea tehneţiului, într-o placă de molibden bombardată timp de câteva luni cu deutroni, este descrisă detaliat, în primul capitol. Primele cantităţi măsurabile de tehneţiu au fost obţinute în 1946, la Oak Ridge (circa 100 de micrograme). Primul gram de tehneţiu a fost izolat, în 1952, din soluţiile reziduale conţinînd produse de fisiune ale uraniului. Aplicaţiile medicale îşi au origine în observaţiile lui Baumann (1954), care a constatat că ^{99}Tc se acumulează în glanda tiroidă.

Capitolul 2 al volumului discută unele aspecte legate de prezenţa Tc în natură (urme detectate în unele minerale radioactive, format în procese naturale radioactive), separarea urmelor de tehneţiu din mineralele de uraniu, prezenţa elementului în materia stelară (unde a fost identificat spectroscopic), comportarea Tc în mediul înconjurător (unde poate ajunge ca urmare a activităţii umane). Capitolul 3 prezintă proprietăţile nucleare şi sinteza izotopilor de tehneţiu, conţinînd date interesante, mai ales pentru fizicienii nucleariști. Se dau, astfel, schemele de dezintegrare pentru toţi izotopii cunoscuţi, precum şi alte proprietăţi nucleare, ca: timpi de înjumătăţire, energia radiaţiilor emise etc.

Capitolul 4 tratează separarea, izolarea şi purificarea celor mai importanţi izotopi, domeniu de interes pentru chimişti. Se discută obţinerea izotopilor cu viaţă scurtă din reacţiile nucleare, cu scheme aparaturii folosite; prepararea generatorilor de ^{99m}Tc, în scopuri radiofarmaceutice şi medicale, cu numeroase detalii tehnice; izolarea şi purificarea ^{99}Tc, în cantităţi tehnice.

Capitolul 5 descrie întrebuinţările tehneţiului, ca sursă de radiaţii, material superconductor (tehneţiul metalic), inhibitor de coroziune, catalizator; radioactivitatea acestui element limitează sever extinderea acestor aplicaţii pe scară largă.

În capitolul 6, este prezentată mînuirea tehneţiului, limitele permise pentru concentraţia sa în aer, organism etc.

Capitolul 7 este dedicat chimiei analitice a tehneţiului, care necesită metode speciale, determinate de cantităţile mici şi foarte mici cu care se lucrează, de obicei, ca şi de radioactivitatea elementului. Se descriu metodele nucleare (radiometrice, activare cu neutroni, spectrometrie de masă), fizico-chimice (spectrale, calorimetrice, spectrofotometrice, colorimetrice, electrochimice), gravimetrice etc., pentru determinarea acestui element.

În capitolul 8, se discută influenţa radioactivităţii asupra proprietăţilor chimice ale tehneţiului (studii Szilard-Chalmers şi altele).

Capitolul 9, intitulat „Tehneţiul în biologie şi medicină" este deosebit de interesant, prin informaţiile pe care le conţine, referitoare la biologia acestui element: absorbţie, fixare, distribuţie şi retenţie în organism; transport, reacţii, excreţie; aplicaţii radiofarmacologice ; probleme de protecţie contra radiaţiilor. Ultimul capitol descrie proprietăţile atomului şi ale ionilor de tehneţiu: structură electronică, stări de oxidare, forme prezente în soluţie, compuşi.

Volumul reprezintă monografia cea mai completă, publicată pînă în prezent, despre elementul 43.

I. HAIDUC

DOINA TOLAN
FREDERICA POP
GEORGE KALMUȚCHI
RADU POPESCU

Determinarea din atmosferă a principalelor produse organice clorurate care apar la obținerea clorurii de alil

C.Z. 543.544: 547.411

Dată fiind acțiunea toxică și iritantă a clorurii de alil, 1,2-diclorpropanului, 1,3-diclorpropenei și 2,3-diclorpropenei asupra organismului uman s-a elaborat un procedeu pentru determinarea lor din atmosferă. Metoda constă în recoltarea acestor compuși din aer în două vase microabsorbante legate în serie, conținînd ca lichid de reținere cîte 5 ml monoclorbenzen și analizarea soluțiilor rezultate printr-un procedeu gaz cromatografic. Evaluarea statistică a rezultatelor obținute demonstrează că acestea se încadrează în limitele erorilor admise, coeficientul de variație situîndu-se sub 15 la sută.

Due to the toxic and irritant action of allyl chloride, 1,2-dichlorpentane, 1,3 dichloropropene and 2,2-dichloropropene on the human body, a method has been developed for their determination in atmosphere. The method consists in taking samples from the air which contains such compounds into two microabsorption flasks in series and which contain as retention liquid 5 ml of monochlorobenzen each, and analysing the resulting solutions by using gas chromatography. The statistical estimation of the results demonstrates that they are within the limits of allowable error, the variation factor being below 15 per cent.

Учитывая токсическое и воспаляющее действие хлористого аллила, 1,2-дихлорпропена, 1,3-дихлорпропена и 2,3-дихлорпропена на человеческий организм был разработан способ их определения в атмосфере. Метод состоит в отбирании пробы воздуха в два последовательных микроабсорбирующие сосуда, содержащие в качестве абсорбирующей жидкости по 5мл монохлорбензола и анализе образующихся растворов газхроматографическим способом. Статистическая оценка получаемых результатов показывает, что они укладываются в пределах допустимых погрешностей. Точность метода ниже 15%.

În procesul tehnologic de fabricare a clorurii de alil (CLA) apar ca principale produse intermediare sau secundare următorii derivați organici cloruraţi: 1,2-diclorpropanul (1,2-DCIP), 1,3-diclorpropenă (1, 3-DCIP), izomerii *cis* și *trans*-2,3-diclorpropenă (2,3-DCIP).

Se cunosc efectele puternic iritante ale acestor compuși, care pot fi absorbiți și direct prin piele, asupra tegumentelor și mucoaselor, precum și acțiunea toxică a unora dintre ei asupra rinichilor și ficatului [1].

Concentrațiile maxime admise impuse de legislația în vigoare în țara noastră sînt de 6 mg/m³ pentru CLA (1,9 p.p.m.) și 300 mg/m³ pentru 1,2 DCIP (70 p.p.m.).

Dată fiind toxicitatea pronunțată a acestor substanțe, asupra organismului uman, potențată și de acțiunea lor sinergică, măsurile de protecția muncii impun controlul sistematic al atmosferei de lucru din instalațiile unde ele se pot degaja în mod normal, prin procesul tehnologic sau în mod accidental.

Chim. DOINA TOLAN, ing. FREDERICA POP, dr. chim. GEORGE KALMUȚCHI și dr. chim. RADU POPESCU, Institutul de cercetări, inginerie tehnologică și proiectare pentru rafinării — Ploiești.

În această lucrare autorii și-au propus elaborarea unui procedeu pentru determinarea selectivă, cantitativă și simultană a acestor compuși, printr-o metodă gaz-cromatografică.

Partea experimentală

Pentru prelevarea probelor din atmosferă s-a utilizat ca lichid de reținere monoclorbenzenul după o prealabilă purificare prin distilare.

Probele s-au recoltat aspirînd aerul impurificat prin două vase microabsorbante legate în serie, conținînd cîte 5 ml monoclorbenzen. Pentru îmbunătățirea randamentului de reținere, pe ramura ascendentă fiind montat un disc din frită G_1, vasele s-au introdus pe perioada de lucru în amestec refrigerent de gheață cu sare (CLA are punctul de fierbere 45°C). Aerul s-a trecut cu un debit de 0,2 l/min, aceasta fiind valoarea maximă la care într-un al treilea vas absorbant, după 30 min de barbotare a aerului poluat și în condițiile de lucru utilizate, nu s-au mai decelat urme din substanțele urmărite.

În continuare, soluțiile obținute au fost analizate gaz-cromatografic pe un cromatograf Perkin Elmer

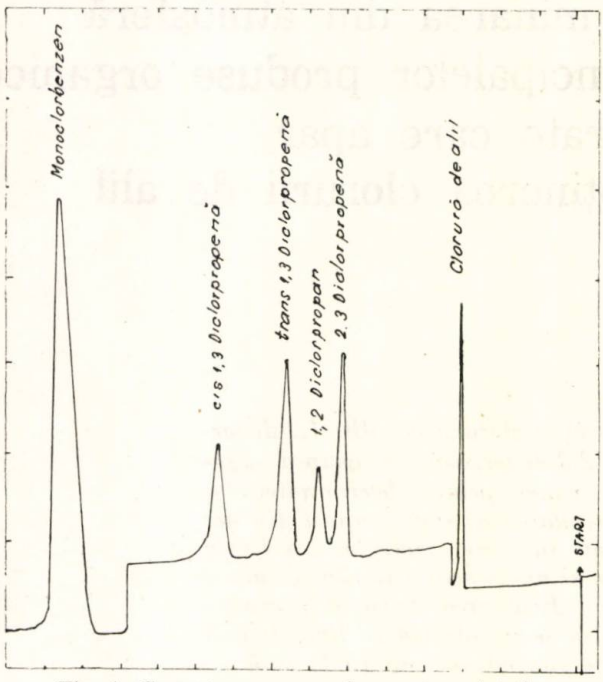


Fig. 1. Cromatograma unui amestec sintetic

900 cu detector de ionizare în flacără de hidrogen și înregistrator Perkin Elmer 56. Introducerea probelor s-a făcut cu ajutorul unei seringi Hamilton de 10 μ l, prevăzută cu adaptor Chaney, pentru asigurarea unei reproductibilități cît mai bune a cantității de probă. S-a lucrat cu o coloană cromatografică din oțel inoxidabil, cu lungimea de 6 m și diametrul interior de 2 mm, avînd ca umplutură 10% trifluorpropilsilicon QF-1 depus pe Chromosorb W silanizat (60—80 mesh), preparat conform procedeului cunoscut. S-a lucrat într-un regim de temperatură izoterm la 100°C, debitul gazului purtător (azot) fiind de 25 cm³/min, iar temperatura blocului injector fiind fixată la 150°C.

Coloana umplută, montată în termostat, s-a purjat în curent de gaz purtător (cu debit de 15—20 cm³/min), la temperatura de 200°C, pînă la obținerea unei linii de zero stabile la sensibilitatea maximă.

Pentru etalonare s-au folosit amestecuri de substanțe-etalon în soluție de monoclorbenzen. În figura 1 este prezentată cromatograma obținută în condițiile de lucru arătate pentru un astfel de amestec.

Monoclorbenzenul a eluat ultimul, nederanjînd eluția celorlalți componenți și neprezentînd impurități pe locul de eluție al poluanților cloruraţi urmăriți.

Calculul rezultatelor

Pentru determinarea cantitativă a componenților s-a utilizat metoda curbelor de calibrare. Prin înregistrarea mai multor amestecuri sintetice cu concentrații cuprinse între 10 și 574 p.p.m. s-a obținut o curbă de calibrare pentru 1,2 DClP.

Aria corespunzătoare fiecărei concentrații de pe curbă s-a obținut ca medie a trei determinări paralele, lucru ilustrat în datele din tabelul 1.

Pentru calculul concentrației componenților din probă s-au determinat factori de răspuns ai acestor componenți față de 1,2-DClP (considerat ca standard

Tabelul 1

ERORI RELATIVE ALE MEDIEI ARITMETICE (CURBA DE CALIBRARE PENTRU 1,2 — DICLORPROPAN)

Component	Concentrația amestecului, etalon, p.p.m.	Ariil. 2-DCP (mm^2) corespunzătoare 1 μl probă	Aria medie, mm^2	Eroarea relativă, %
1,2-Diclorpropan	37	422,40 428,16 397,44 416,10 420,80 411,20	416,0	±2,71

cu factor de răspuns relativ = 1,0) prin înregistrarea a trei amestecuri sintetice, cu utilizarea de substanțe cu puritate peste 98%, și anume: ClA, 1,2-DClP și 2,3-DClP.

Ariile componenților din probă s-au corectat cu factorii de răspuns obținuți, iar concentrațiile s-au determinat direct prin citirea pe curba de calibrare.

Paralel cu acest mod de calcul s-a utilizat metoda calibrării directe. Pentru aceasta s-a injectat zilnic înaintea introducerii probelor 1 μ l (exact măsurat cu seringa Hamilton cu adaptor Chaney) dintr-un etalon (la concentrații la nivel de sute de p.p.m.) de 1,2-DClP în monoclorbenzen, făcînd media a cel puțin 6 injectări succesive.

Aria medie obținută s-a folosit la calculul concentrațiilor compușilor halogenați din probe, după formula:

$$C_{comp} = f_{comp} \frac{A_{comp}}{A\ 1,2\ DClP} \cdot C\ 1,2\ DClP\ (g\%)$$

unde:

f_{comp} este factorul de răspuns relativ al componentului față de 1,2-DClP;

A_{comp} — aria mm^2 a componentului;

A 1, 2 DClP — aria medie, mm^2, a 1,2-DClP din amestecul-etalon;

C 1, 2 DClP — concentrația 1,2-DClP din amestecul-etalon folosit la etalonare (g%)

În tabelul 2 sînt prezentate datele obținute pentru un amestec-etalon folosind cele două metode de calcul.

Tabelul 2

REZULTATE COMPARATIVE OBȚINUTE PE AMESTECURI-ETALON

Component	Introdus, p.p.m.	Găsit calibr. directă, p.p.m.	Eroare rel., %	Găsit curba de calibrare, p.p.m.	Eroare rel., %
Clorură de alil	33,0	35,6	+ 7,80	34	+ 3,0
2,3-Diclorpropenă	41,0	41,6	+ 1,46	40	— 2,5
1,2-Diclorpropan	21,0	19,6	— 6,66	18	—14,3
trans-1,3-diclorpropenă	53,5	55,0	+ 2,80	53	— 0,9
cis-1,3-diclorpropenă	44,8	37,0	—17,4	38	—15,2

Tabelul 3

CALCULUL STATISTIC AL ERORILOR DE MĂSURARE

Proba	Clorura de alil		1,2-Diclor-propan		*trans*-1,3-Diclor-propenă		*cis*-1,3-Diclor-propenă		2,3-Diclor-propenă	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Concentraţii determinate, p.p.m.	37	12	21	4	57	15	38	9	44	14
	32	12	18	3,5	52	12	35	9	37	14
	34	13	16	3,5	55	14	37	8	38	15
	34	14	17	4	53	14	38	7	40	13
	35	11	19	4	54	13	37	7	41	16
Eroarea medie pătratică	1,81	1,14	1,92	0,27	1,92	1,14	1,22	1,00	2,74	1,14
Coeficientul de variaţie, %	5,26	9,19	10,5	7,1	3,54	8,38	3,31	12,5	6,85	7,91

Tabelul 4

REZULTATE EXPERIMENTALE OBŢINUTE PE AMESTECURI GAZOASE ETALON

Nr. crt.	Clorura de alil				1,2-Diclorpropan				*trans*-1,3 -Diclorpropenă				*cis*-1,3-Diclorpropenă				2,3-Diclorpropenă			
	introdus, p.p.m.	găsit p.p.m., vas I	găsit p.p.m., vas II	eroare rel., %	introdus, p.p.m.,	găsit p.p.m., vas I	găsit p.p.m., vas II	eroare rel., %	introdus, p.p.m.,	găsit, p.p.m. vas I	găsit, p.p.m. vas II	eroare rel., %	introdus p.p.m.,	găsit-p.p.m., vas I	găsit-p.p.m., vas II	eroare rel., %	introdus, p.p.m.,	găsit, p.p.m.' vas I	găsit, p.p.m.' vas II	eroare rel., %
1	65	58	2	—7,7	35,2	34,5	—	2	105	99	—	—5,7	87	79	—	—9,1	80,4	74	—	—7,9
2	6,5	5,8	—	—10,7	3,4	3	—	—11,7	10,5	12	—	+14,3	8,7	8	—	—8	8	8	—	—0,5
3	3,5	3	—	—14,3	2,05	2	—	—2,43	5,2	6	—	+14,3	4,4	4	—	—8	3,5	3	—	—14,2

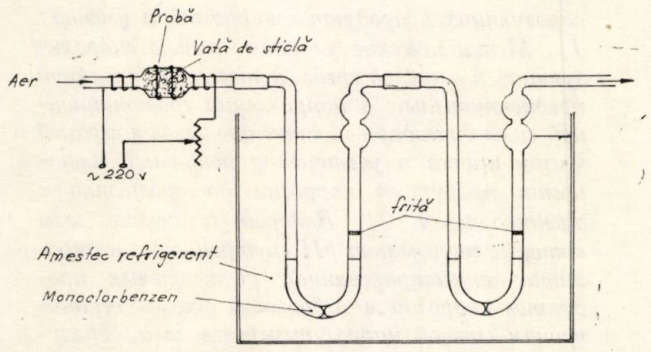


Fig. 2. Instalaţie pentru prepararea amestecurilor etalon

Limita de dozare a compuşilor cloruraţi studiaţi este de 1 p.p.m. pentru o cantitate de probă de 1 μ l.

Pentru a verifica repetabilitatea metodei s-au efectuat cîte cinci determinări pe soluţii-etalon, în monoclorbenzen, din substanţele urmărite. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3. Coeficientul de variaţie nu depăşeşte valoarea de 15% indicînd o dispersie mică, respectiv o medie foarte reprezentativă.

S-au efectuat şi verificări prin determinări pe amestecuri-etalon ale substanţelor cercetate cu aerul. În acest scop s-a utilizat montajul arătat în figura 2, avînd montat înaintea celor două vase microabsorbante un tub de sticlă ce conţine vată de sticlă. Soluţia-etalon a substanţelor, în monoclorbenzen, depusă pe vată de sticlă în cantitate cunoscută, este încălzită în curent de aer, debitat cu 0,2 l/min, şi antrenată în vasele de reţinere. Un volum de 5 l aer asigură antrenarea cantitativă a probei. În aceste condiţii se asigură o reţinere totală a probei, erorile relative găsite încadrîndu-se în valorile admise pentru acest tip de determinări (tabelul 4).

Stabilitatea în timp a soluţiilor-etalon este bună, semnalele cromatografice fiind identice şi după 5 zile de la prepararea lor.

Concluzii

S-a pus la punct o metodă de determinare concomitentă a clorurii de alil, 1,2-diclorpropanului, 1,3-diclorpropenei, izomerii *cis* şi *trans*, şi 2,3-diclorpropenei din atmosferă.

Reţinerea substanţelor din atmosferă se realizează cu două vase microabsorbante, legate în serie, conţinînd cîte 5 ml monoclorbenzen, prin care aerul impurificat se barbotează cu un debit de 0,2 l/min.

Determinarea componenţilor se efectuează cromatografic pe o coloană de oţel cu lungimea de 6 m şi diametrul interior de 2 mm, avînd ca umplutură trifluorpropilsilicon QF-1 depus pe Chromosorb W silanizat.

Bibliografie

1. * * * Toxic and Hazardons Industrial Chemicals Safety Manual. Editat de „The Internationale Technical Information Institute" Tokyo 1977, p. 22 şi 170.

Intrat în redacţie: 25.VI.1982

GHEORGHE SEMENESCU

Coroziunea localizată în mediu clorurat. Morfologia ciupiturilor și factorii care o determină

C.Z.: 620.193.4

Inițierea ciupiturilor are loc printr-un atac selectiv al ionului clorură pe heterogenitățile locale ale suprafeței metalice. Propagarea lor este autoîntreținută și depinde de produsele de coroziune eliberate, și anume:
1. Cloruri metalice, cu puternică hidroliză acidă, care acidulează preferențial în direcția forței gravitaționale datorită: acumulării de gaze în partea superioară a ciupiturii și faptului că local densitatea produselor de coroziune devine superioară celei a electrolitului.
2. H_2 și alte gaze, care scad pH-ul electrolitului interior prin concentrarea produselor de coroziune solubile într-un volum mic, limitat de peretele ciupiturii și al bulelor gazoase formate în interior. La limita bulelor are loc un atac acid puternic, ciupiturile și bulele gazoase determinîndu-se reciproc ca formă.

The initiation of the pits takes place after a selective attack of the chloride ion on local heterogenities of the metal surface. Their development is self-sustained and depends upon the released corrosion products, i.e.:
1. Metallic chlorides, with strong acid hydrolysis that preferentially acidulate in the direction of gravitation force due to:
— the gas accumulation in the upper part of the pits;
— the fact that, the local corrosion products density becomes superior to that of the electrolyte.
2. H_2 and other gases, that decrease the inside electrolyte pH by soluble corrosion products concentration in a small volume, limited by the pit walls and by the gaseous bubbles formed inside. At the bubbles limit a strong acid attack takes place. The pits and the gaseous bubbles determine each other as form.

Инициирование щипков происходит путем селективной атаки хлоридным ионом локальных неоднороднэстсй металлическсй повехности. Рост их самоподдержсивается и зависит от образующихся продуктов коррозии, а именно: 1). Металлические хлориды, сильно гидролизующиеся в кислой среде, которые подкисляют предпочтительно в направлении гравитационной силы благодаря накоплению газов в верхней части щипка и увеличению локальной плотности продуктов коррозии по сравнению с электролитом 2). Водород и другие газы которые понижают pH внутреннего электролита концентрированием растворимых продуктов коррозии в небольшом обьеме, ограниченном стенсй щипка пузырьков газа, образующихся во внутри.
На границе пузырьков происходит сильная атака, щипки и пузырьки газа присбретаюто одинаковую форму;

Coroziunea pitting și prin crevasă sînt forme specifice de coroziune localizată care duc la perforarea rapidă a componentelor metalice în anumite puncte [1—3].

Literatura de specialitate conține relativ puține date referitoare la morfologia ciupiturilor în cazul coroziunii localizate în mediu clorurat și la factorii care o determină [4—7].

Chim. GHEORGHE SEMENESCU, Institutul de reactori nucleari — Pitești.

Principii teoretice ale coroziunii localizate în mediu clorurat

a. *Mecanismul coroziunii localizate în mediu clorurat*

Literatura prezintă multe date referitoare la inițierea și propagarea ciupiturilor, metodele de investigare și factorii care influențează evoluția acestora, cinetica coroziunii localizate etc. [1—11].

Coroziunea pitting și prin crevasă sînt frecvent privite ca procese înrudite, avînd același mecanism

de propagare. În toate cazurile, acidularea locală prin reacții secundare, este considerată drept principala cauză a propagării atacului [1—16].

Coroziunea localizată în mediu clorurat este caracteristică metalelor și aliajelor pasivabile și are la bază un mecanism electrochimic. Amorsarea ciupiturilor are loc prin atac selectiv [17] al ionului clorură asupra heterogenităților locale ale suprafeței metalului, iar propagarea acestora este autoîntreținută și condiționată de produsele de coroziune eliberate.

Conform teoriei Wagner-Traud [18], reacțiile electrochimice pot fi tratate ca suma unor reacții parțiale (considerate independente una față de alta), fără necesitatea scurgerii unui curent net prin electrod, care este în echilibru cu soluția.

Principial, un electrod reprezentînd un oțel inoxidabil (heterogen din punct de vedere compozițional, dar presupus omogen din punctul de vedere al distribuției componentelor în aliaj și oxidul protector), cufundat într-o soluție de halogenură alcalină (MCl) poate fi reprezentat schematic astfel:

aliaj neprotejat	oxid protector	soluție de halogenură alcalină de concentrație dată
Faza (1)	Faza (2)	Faza (3)

Integritatea stratului oxidic protector face ca procesul de electrod să se desfășoare la interfața (2) — (3). La echilibru electrochimic (starea staționară), potențialele electrochimice ale speciilor implicate în transferurile interfaciale de sarcină sînt egale. Măsurat la staționaritate, potențialul mixt de electrod [17, 19], este dat de o relație de forma:

$$E_1 = \sum_i E'_{(i)} + \sum_i E''_{(i)} + \sum_{Kj} E'''_{(Kj)} \qquad (1)$$

în care, $E'_{(i)}$, $E''_{(i)}$ și $E'''_{(Kj)}$ sînt potențialele de tip Nernst ale componentelor metalice ale oxidului față de anionul Cl^-, ale componentelor metalice *i* ale oxidului față de cationul M^+ și ale oxigenului din oxizii metalici (simpli sau micști) față de componenții soluției test [17, 19].

Omogenitatea stratului oxidic protector presupusă, este un caz ideal. În realitate, eșantioanele metalice sînt totdeauna heterogene superficial.

O heterogenitate locală, la nivelul stratului oxidic protector, cu afinitate chimică pentru Cl^-, este caracterizată la starea staționară de un potențial de tip (1) de valoare $E_2 \neq E_1$, corespunzătoare unei zone anodice locale.

Pentru o valoare prag a diferenței de potențial:

$$\Delta E_1 = E_1 - E_2 \qquad (2)$$

ce depășește energia de legătură a metalului oxidic (sau altfel legat) la nivelul heterogenității, are loc trecerea acestuia în soluție.

Dacă heterogenitatea este suficient de extinsă și activă, accentuarea dizolvării anodice locale la nivel de oxid, depășește capacitatea de repasivare a acestuia, stratul protector fiind străpuns. (Atît testele chimice, cît și cele electrochimice accelerate, grăbesc efectul prin creșterea activității heterogenităților).

La nivel de heterogenitate, procesul de electrod se desfășoară acum, la interfața dintre fazele (1) — (3).

Măsurat la staționaritate, potențialul de electrod, în zona străpunsă, are o valoare:

$$E_3 = \sum_i \varepsilon'_{(i)} + \sum \varepsilon''_{(i)} \qquad (3)$$

unde: $\varepsilon'_{(i)}$ și $\varepsilon''_{(i)}$ sînt potențialele de tip Nernst ale componenților metalici *i* ai aliajului față de anionii și cationii din soluția test. (Pentru cazul $FeCl_3$ în faza (3), valorile potențialelor E_1 și E_3 sînt completate cu termeni corespunzători interacțiunii cu produsele de hidroliză).

Legătura puternică $M—O$, în oxidul protector, diminuează interacțiunea oxid — ioni din faza (3), comparativ cu interacțiunea metal neprotejat — ioni din soluția test, valoarea lui

$$\Delta E_2 = E_1 - E_3 \qquad (4)$$

fiind mult crescută față de ΔE_1 și amplificată de concentrarea produselor de coroziune la nivelul interfeței (3)—(1).

Orice distrugere locală a stratului pasivant determină o diferență de potențial de tip (4) între suprafața protejată a metalului (catod) și suprafața neprotejată a acestuia (anod), căreia i se asociază un curent electric prin soluția de electrolit, respectiv un fenomen de dizolvare localizată.

b. *Consecințe ale dizolvării localizate în mediu clorurat*

1. Formarea produselor de coroziune.

Asociat fenomenului primar de dizolvare localizată este formarea produselor de coroziune:

1. Cloruri metalice cu hidroliză acidă [1 — 16], care prin greutatea moleculară mare, adsorbție selectivă și viteză mare de eliberare, conduc la acidularea preferențială a ciupiturii pe direcția forței gravitaționale.

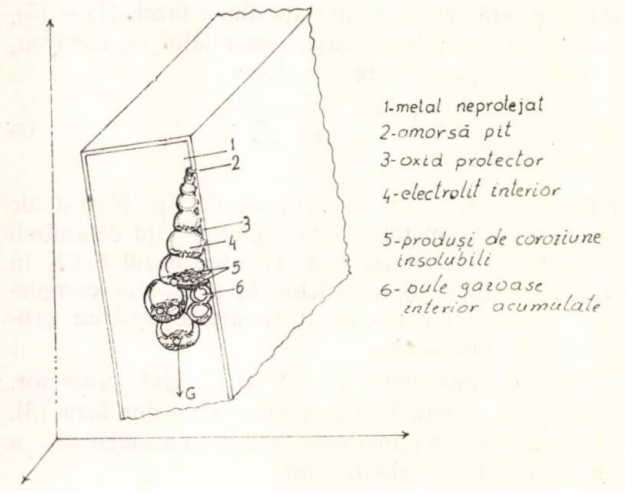
2. Amestecuri gazoase formate din H_2 [20 — 22] HCl, CH_4 etc., direct implicate în procese secundaer, ca:

— pătrunderea în rețeaua metalică (ex. martensitică) și fragilizarea materialului;

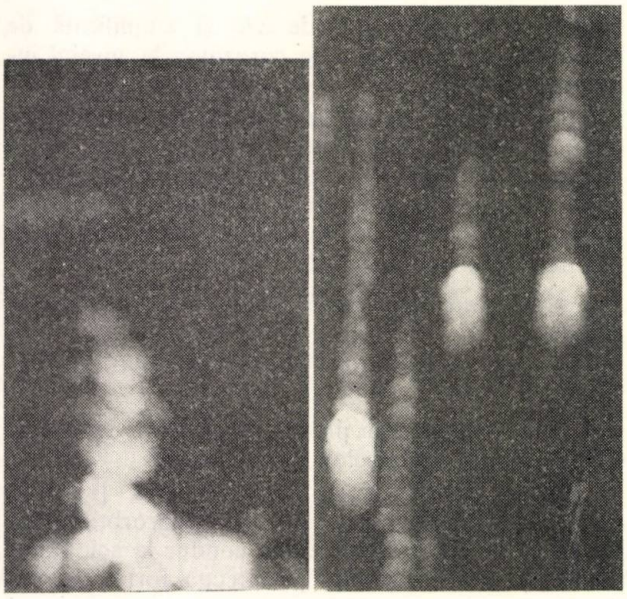
— aglomerarea interioară cu deslocuirea uneori majoritară a electrolitului intern, ce implică micșorarea *p*H-ului acestuia prin concentrarea produselor de coroziune solubile, într-un volum mic, limitat de peretele ciupiturii și bulele de gaz interior—formate.

La limita bulelor de gaz are loc un atac acid puternic, ciupiturile și bulele de gaz determinîndu-se reciproc, ca formă, dînd deseori impresia unui atac izotrop uniform (fig. 1 a, b, c).

Presiunea gazelor în interiorul pitului crește datorită limitării suprafeței de evacuare și presiunii hidrostatice a electrolitului exterior, pînă la o valoare limită, de echilibru, la care, în funcție de poziția interfeței expuse, evacuarea se face, fie pulsatoriu, pe principiul supapei de siguranță, fie lent, prin aglomerarea gazului pe suprafețele inferioare ale probelor expuse orizontal. În acest fel și datorită variațiilor



a



b c

Fig. 1. Influenţa produselor de coroziune asupra morfologiei ciupiturilor;

a. Reprezentarea simplificată a unei secţiuni transversale printr-un eşantion de 304 L, testat oblic în $FeCl_3$ [24]. *b*. *c*. Fotografii prin raze X pe probe din oţel 304 L, testate oblic (*b*) şi vertical (*c*), în soluţii de $FeCl_3$ 6% [24].

de volum asociate comasării interioare a bulelor de gaz, are loc primenirea electrolitului interior şi deseori inundarea ciupiturilor.

3. Produsele de coroziune insolubile care se depun în interiorul pitului şi favorizează iniţierea interioară de noi ciupituri.

Similitudinea fenomenului face lipsită de sens diferenţa de principiu între coroziunea pitting şi prin crevasă, recunoscute distinct în literatura de specialitate [2] (fig. 2).

2. Apariţia simultană a mai multor amorse de ciupituri impune distribuţia cîmpului (limitat ca valoare) dat de ecuaţia (4), în zone catodice circumscrise celor anodice, din necesitatea funcţionării micropilelor pe principiul rezistenţei ohmice minime. Se observă, adesea, o aureolă brun roşcată, în jurul ciupiturilor, determinată de precipitarea hidroxizilor metalici în zona catodică sau pur şi simplu suprafeţe circulare necorodate (fig. 3).

Redistribuirea sarcinilor la interfaţă, cu ocazia „migrării zonelor catodice" se realizează adecvat printr-un mecanism flip-flop de reorientare a ionilor în zone [23].

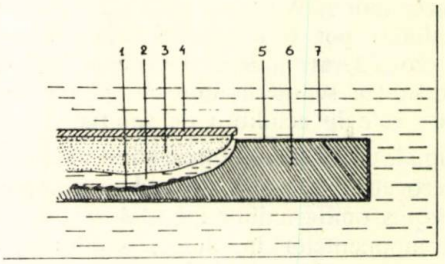


Fig. 2. Reprezentarea simplificată a unei secţiuni transversale printr-o probă testată la coroziune prin crevasă:

1 — produse de coroziune insolubile; *2* — cloruri metalice cu hidroliză acidă; *3* — gaze acumulate; *4* — manşon de plastic; *5* — oxid protector; *6* — oţel neprotejat; *7* — electrolitul test.

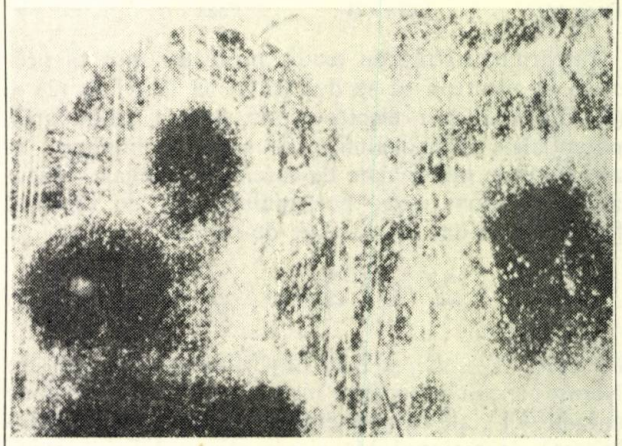


Fig. 3. Zone catodice circumscrise pitului (Test electrochimic [26] aplicat oţelului martensitic 2 din tabelul 1; 3,56% NaCl, Vb = 0,6 V/h, T = 25 grade C, expunere orizontală a feţei inferioare).

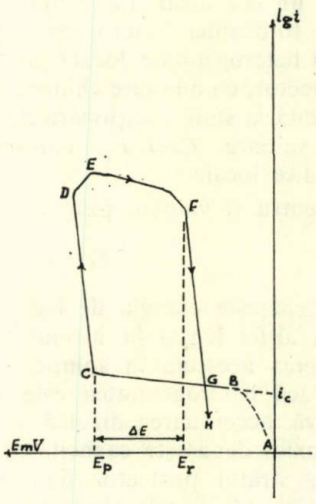


Fig. 4. Curbă potenţiodinamică ciclică de polarizare [25] tipică unui eşantion de oţel inoxidabil testat vertical la coroziune pitting [26].

c. *Principiile teoretice ale testelor standard referitoare la coroziunea localizată în mediu clorurat.*

Amorsarea ciupiturilor se produce la depăşirea unor valori limită ale diferenţei de potenţial de tip (2). Aceste valori sînt caracteristice eşantionului respectiv (în limite mai largi, materialului studiat) şi depind de gradul de heterogenitate compoziţională al materialului, de integritatea suprafeţei protectoare şi tratamentul preliminar al ei (modul şi tipul de polizare, tratamentele termice, grosimea, respectiv timpul de refacere al stratului pasiv etc.). Sînt cunoscute sub numele de potenţiale de nucleere, de amorsare sau de pitting (Ep).

Odată amorsate, ciupiturile se propagă autoîntreţinut sub acţiunea căderii de potenţial (4) şi a acidulării accelerate, ca urmare a eliberării produselor de coroziune. Fenomenul este stopat:

— fie prin diluarea acidităţii interne şi pătrunderea agenţilor pasivanţi, la o mărire suficientă a deschiderii pitului;

— fie prin scăderea diferenţei de potenţial (4) sub o valoare limită, sub care propagarea ciupiturii este imposibilă (ex. polarizare catodică).

Acesta este potenţialul de repasivare Er, care, în general, caracterizează materialul din punctul de vedere al rezistenţei la coroziunea localizată.

Caracterizarea materialelor la coroziune localizată în mediu clorurat se face prin teste chimice şi electrochimice accelerate, adesea standardizate:

1. Teste chimice accelerate, în soluţii de $FeCl_3$ [24] ce simulează, din punct de vedere principial, condiţiile naturale.

2. Teste electrochimice accelerate [4], ce permit obţinerea de informaţii privind mecanismul fenomenului şi determinarea principalilor parametri ce caracterizează rezistenţa oţelurilor în astfel de medii.

Prin metoda potenţiodinamică ciclică de polarizare, se obţin curbe de polarizare de tipul celor redate în figura 4, din care se observă valorile potenţialului de ruptură (de pitting) Ep, sau de repasivare Er, consideraţi ca parametri de bază în aprecierea susceptibilităţii materialelor la coroziune localizată [24, 25].

Din punct de vedere practic, valoarea lui Er este mai importantă întrucît ea indică domeniul de potenţiale ($< Er$) la care ciupitura nu se mai poate dezvolta. Eşantionului i se conferă stabilitate la pitting numai la potenţiale mai mici decît valoarea potenţialului de nucleere Ep.

Factorii care influenţează morfologia ciupiturilor şi forma curbelor de polarizare în coroziunea localizată în mediu clorurat

Morfologia ciupiturilor este influenţată de toţi factorii care modifică efectul produselor de coroziune. Literatura de specialitate face referiri la astfel de parametri, categorisiţi în [3]:

1. Parametri de material: compoziţia chimică a oţelului, tratamentele termice efectuate, pregătirea eşantioanelor şi prelucrările anterioare testării etc.

2. Parametri externi: temperatura şi presiunea de lucru, concentraţia ionului clorură, compoziţia, *p*H-ul, aerarea şi agitarea soluţiei, viteza de baleiere a potenţialului, gravitaţia, forma şi poziţia probei în soluţia test [2—11].

Se prezintă, în continuare, aspectele mai puţin comentate în literatura de specialitate legate de influenţa unora dintre factori asupra morfologiei ciupiturilor şi formei curbelor potenţiodinamice ciclice de polarizare.

a. Compoziţia chimică

Elementele de aliere, inclusiv microcomponentele, influenţează rezistenţa oţelurilor la coroziunea localizată în mediu clorurat [26—31] prin calităţile protectoare ale stratului de pasivare şi prin capacitatea de repasivare a amorselor iniţiate. Elementele care imprimă oţelurilor rezistenţă la acest tip de coroziune sînt acelea care micşorează viteza de dizolvare în stare pasivă şi mai ales acelea care încetinesc dizolvarea în stare activă.

În acest sens, figura 5 prezintă comparativ, curbele potenţiodinamice ciclice de polarizare trasate în soluţii 3,56% NaCl, pentru cîteva din principalele componente ale oţelurilor inoxidabile.

Incluziuni simple sau mixte de sulfuri, oxizi (Mg, Al, etc.) sau carburi [3] favorizează amorsarea de ciupituri şi deplasează valoarea lui Ep spre valori negative.

Amorse accidentale (premature) de ciupituri, pe oţeluri cu procente ridicate de elemente pasivabile Cr, Ni, Mo, Cu, etc.) [32], conduc la creşterea pantei palierului CD (fig. 4).

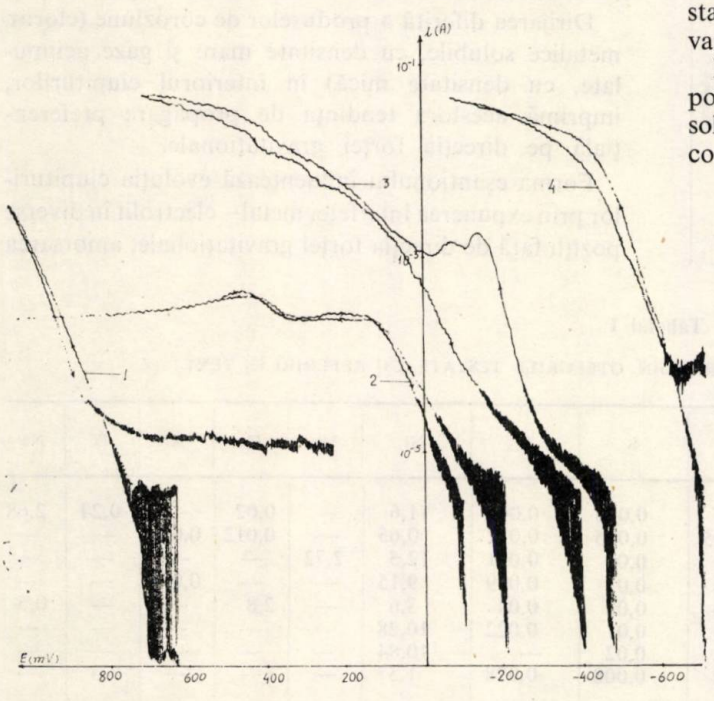


Fig. 5. Curbe potenţiodinamice ciclice de polarizare, trasate în NaCl 3,56% pentru cîteva componente de bază ale oţelurilor inoxidabile ($Vb = 0{,}6$ V/h, $T = 25$ grade C, expuneri verticale).
1—Cr; *2*—Mo; *3*—Ni; *4*—Fe

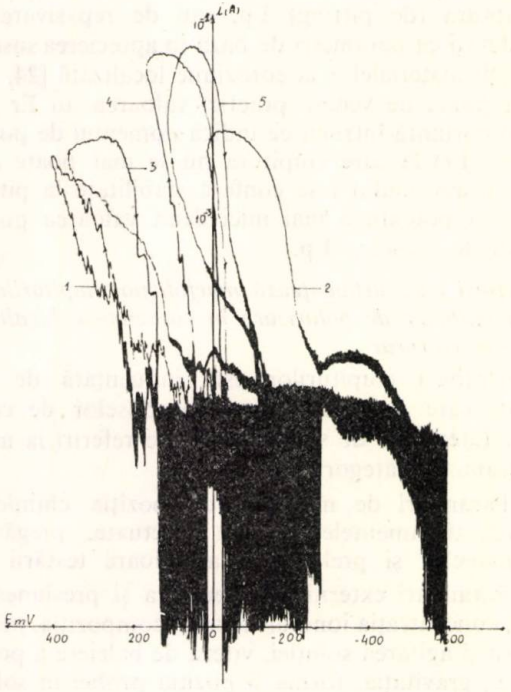


Fig. 6. Curbele potențiodinamice ciclice de polarizare trasate în soluții de NaCl 3,56% pentru oțelurile 1, 2, 4, 5 din tabelul 1 (Vb = 0,6 V/h; T = 25 grade C; expuneri verticale ale plăcuțelor).

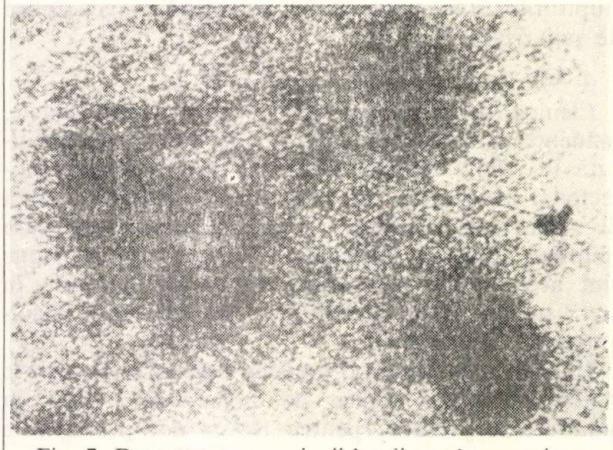


Fig. 7. Degenerarea coroziunii localizate în coroziune generalizată în cazul oțelului martensitic 2 din tabelul 1 (Test electrochimic [26] în NaCl 3,56% T = 25 grade C; Vb=0,6 V/h; expunere orizontală a feței inferioare).

Figura 6 prezintă comparativ reprezentări de tipul celei redate în figura 4 pentru oțeluri de tipuri și compoziții conform tabelului 1.

Oțelul corespunzător poziției 2 din tabelul 1, testat în mediu clorurat, prezintă fenomenul de degenerare a ciupiturilor în coroziunea generalizată (fig. 7). Este vorba de un oțel care, prin natura stratului pasiv și a compoziției chimice, nu se pretează la o coroziune tipic localizată în mediul respectiv. Rezultatele testelor chimice și electrochimice standardizate sînt greu de interpretat și cu atît mai mult aprecierea susceptibilității unor astfel de oțeluri la coroziune localizată. Evoluția procesului conferă întîmplător palierului CD (fig. 4) pantă și poziție asemănătoare celei obținută pe oțeluri înalt aliate, fapt ușor de verificat prin efectuarea de teste comparative, în soluții clorurate de *p*H-uri diferite.

b. Pregătirea eșantioanelor și istoricul materialului

Pregătirea probelor și tratamentele [3, 33—34] anterioare testului influențează starea suprafeței materialului, deci starea filmului de pasivare. Aceste operații trebuie reproduse bine pentru toate eșantioanele testate.

Spre deosebire de valoarea lui Er (care depinde numai de compoziția oțelului) valoarea lui Ep este mult afectată de starea suprafeței.

Datorită „efectului de margine" se menționează cazuri de deformare a rezultatelor în testul pitting prin apariția crevaselor [3, 5, 33—36].

Testele efectuate pe oțeluri austenitice laminate sau trefilate indică o susceptibilitate pronunțată în amorsarea și propagarea ciupiturilor pe linii paralele cu direcția de laminare sau pe interiorul țevilor (fig. 8 a, b, c).

c. Forța gravitațională. Forma și poziția probei în soluția test

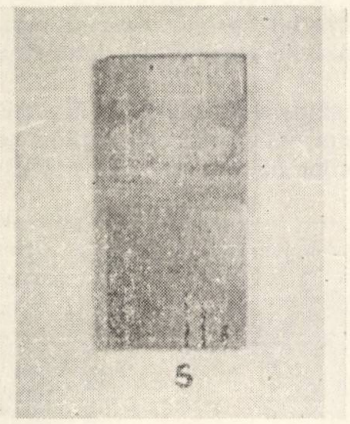
Dirijarea diferită a produselor de coroziune (clorur metalice solubile, cu densitate mare și gaze acumulate, cu densitate mică) în interiorul ciupiturilor, imprimă acestora tendința de propagare preferențială pe direcția forței gravitaționale.

Forma eșantionului influențează evoluția ciupiturilor prin expunerea interfeței metal—electrolit în diverse poziții față de direcția forței gravitaționale, amorsarea

Tabelul 1

TIPUL ȘI COMPOZIȚIA CHIMICĂ A UNORA DIN OȚELURILE TESTATE, CU REFERIRI ÎN TEXT

Nr. crt.	Oțel	Semif.-bricat	C	Cr	Mn	Si	S	P	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	Na
1	Inconel 82	bară	0,14	20,6	3,12	0,12	0,008	0,007	71,6	—	0,02	—	0,24	2,68
2	403	forjat	0,145	11,7	0,28	0,005	0,005	0,012	0,65	—	0,012	0,032	—	—
3	316 L	placă	0,028	17,4	1,71	0,49	0,02	0,021	12,5	2,72	—	—	—	—
4	304 L	forjat	0,03	16,27	1,70	0,44	0,01	0,019	9,15	—	—	0,016	—	—
5	17-4-*p*H	bară	0,06	15,5	0,7	0,50	0,03	0,04	3,6	—	2,8	—	—	0,5
6	304 L	tablă	0,02	18,35	1,51	0,16	0,01	0,022	10,28	—	—	—	—	—
7	304 L	țeavă	0,03	18,4	1,3	0,42	0,02	—	10,84	—	—	—	—	—
8	W 4057	bară	0,18	16,4	0,38	0,28	0,008	0,028	1,57	—	—	—	—	—



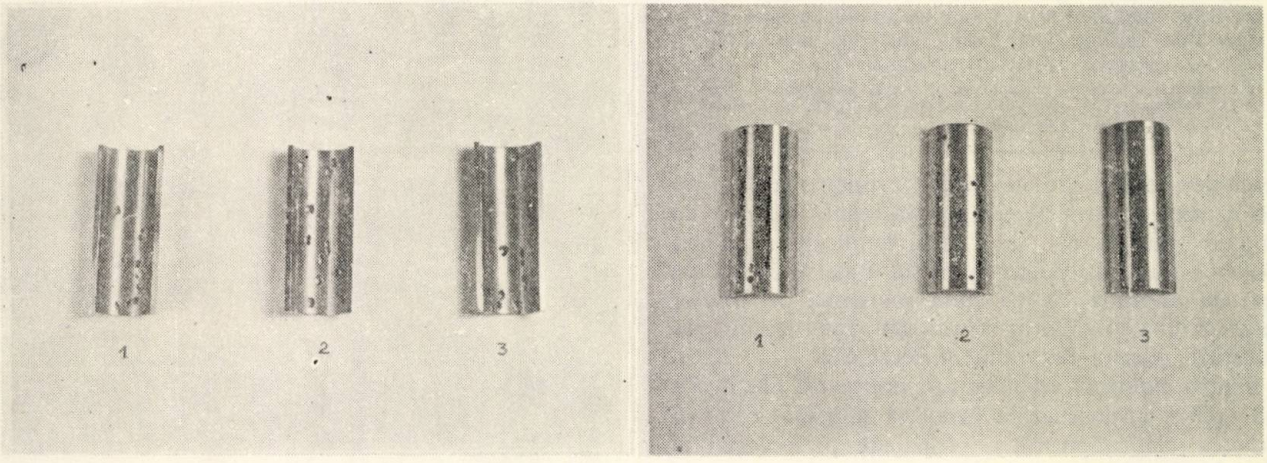
a

Efectul produselor de coroziune solubile este invers şi este determinat de posibilitatea staţionării sau scurgerii acestora de pe suprafaţa probei.

Pentru expuneri orizontale ale plăcuţelor din oţeluri austenitice sînt caracteristice ciupituri semisferice de adîncimi şi diametre mari, iniţiate şi propagate aproape exclusiv pe faţa superioară a probelor (fig. 9 a, b, c).

Faţa inferioară a eşantionului testat prezintă, rar, amorse de pituri (pasivate) cu deschideri superficiale circulare.

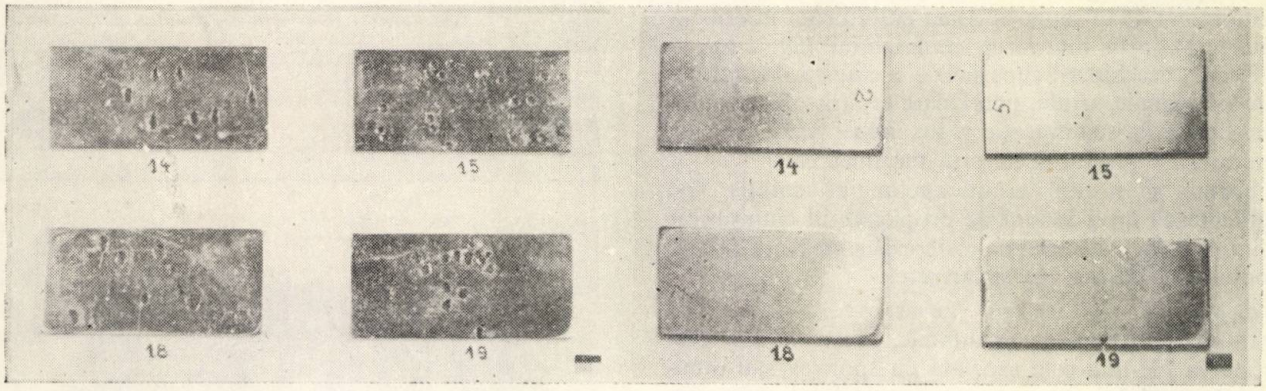
Eşantioanele din oţeluri martensitice, testate electrochimic în soluţii de NaCl, pe faţa inferioară a probei plasată orizontal, prezintă ciupituri semisferice, cu



b c

Fig. 8. Influenţa operaţiilor aferente elaborării semifabricatelor din oţeluri austenitice asupra susceptibilităţii la coroziune localizată [24] în $FeCl_3$:

a — amorse pe direcţia de laminare a oţelului 6 (tabelul 1) *b—c* — amorse pe interiorul ţevilor confecţionate din oţelul 7 (tabelul 1); interiorul (*b*) şi exteriorul (*c*) al ţevilor, indiferent de poziţia de testare.

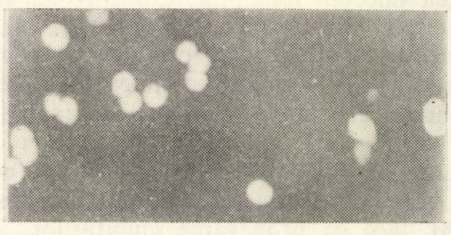


a b

şi propagarea ciupiturilor fiind favorizată pe interfeţele pe care staţionează clorurile metalice cu hidroliză acidă.

Morfologia ciupiturilor este legată de poziţia eşantionului în soluţia test, fiind determinată fie de efectul combinat al bulelor gazoase — interior acumulate şi al clorurilor metalice eliberate, fie de efectul separat al acestora.

Astfel, rolul gazului interior degajat este diminuat, cu mărimea deschiderii pitului, pe feţele superioare ale plăcuţelor expuse orizontal şi devine determinant în propagarea acestora pe feţele inferioare.



c

Fig. 9. Amorsarea şi propagarea preferenţială a ciupiturilor [24] pe faţa superioară a plăcuţelor testate orizontal în $FeCl_3$ 6% (oţelul 6, tabelul 1).:

a — faţa superioară; *b* — faţa inferioară; *c* — fotografie prin raze X.

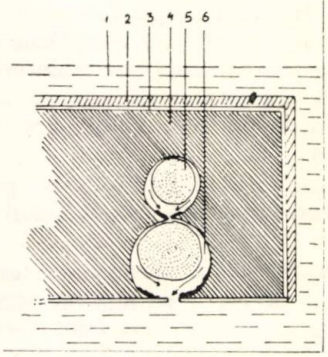


Fig. 10. Reprezentare simplificată a morfologiei ciupiturilor obţinute prin testul electrochimic [26] pe faţa inferioară a unei plăcuţe din oţel martensitic (tabelul 1) testată orizontal:
1 — electrolitul test; *2* — clei siliconic; *3* — oxid protector; *4* — material neprotejat; *5* — gaze acumulate; *6* — scurgerea produselor de coroziune.

deschideri exterioare circulare. Propagarea lor are loc în sens contrar forţei gravitaţionale, deseori cu amorse „pit în pit" (fig. 10), locul de acidulare crescută fiind situat la contactul bulei gazoase cu peretele ciupiturii. Se constată scurgerea produselor de coroziune solubile în soluţia test, prin deschiderea ciupiturii plasată favorabil în acest caz.

Pentru expuneri verticale sau oblice ale plăcuţelor din oţeluri austenitice se constată morfologii caracteristice ale ciupiturilor, propagate preferenţial în direcţia forţei gravitaţionale:

— în trepte (sub pelicula de oxid) cu amorse consecutive la nivelul heterogenităţilor interfeţei oxid-metal (fig. 1, a, b);

— aspect neregulat, adesea sub formă de ciorchine (determinat de întrepătrunderea ciupiturilor interior—amorsate), prin interiorul materialului (fig. 1 c).

Forma deschiderii superficiale a ciupiturilor (circulare poligonale, ovale, neregulate etc (fig. 11 a, b, c), este lipsită de semnificaţie şi nu influenţează evoluţia interioară a pitului decît prin mărimea sa.

Forma şi poziţia eşantioanelor în soluţia test influenţează deci, modul de propagare al ciupiturilor şi implicit forma buclei de histerezis a curbelor potenţiodinamice ciclice de polarizare.

*d. p*H-ul soluţiei test

În cazul oţelurilor inoxidabile, creşterea sau descreşterea *p*H-ului este asociată cu sporirea sau diminuarea gradului de pasivare a metalului, respectiv deplasarea valorilor lui Ep, spre pozitiv sau negativ. Testate electrochimic în NaCl 3,56% (*p*H-12), oţelurile austenitice din clasa 300 prezintă pituri caracteristice (densitate mică pe unitatea de suprafaţă, volum mare, fund neted şi curat, deschideri mari la exterior cu margini teşite).

Diferenţa de potenţial de tip (4), mult crescută în acest caz, la o viteză de baleiere rămasă scăzută (0,6 V/h), face ca propagarea ciupiturilor, imediat după amorsare, să fie foarte energică, iar bucla de histerezis a reprezentării din figura 4 să fie mult extinsă (fig. 12 a).

Oţelurile martensitice se comportă asemănător. Pentru cele slab pasivate, predispuse transformării coroziunii localizate în coroziune generalizată, (poziţia 2, tabelul 1), valoarea lui Ep caracterizează coroziunea localizată numai în condiţii de alcalinitate ridicată (fig. 12 b).

Pentru deschideri mari spre exterior, creşterea *p*H-ului poate influenţa interiorul ciupiturilor, cu implicaţii asupra valorilor lui Er, care vor creşte.

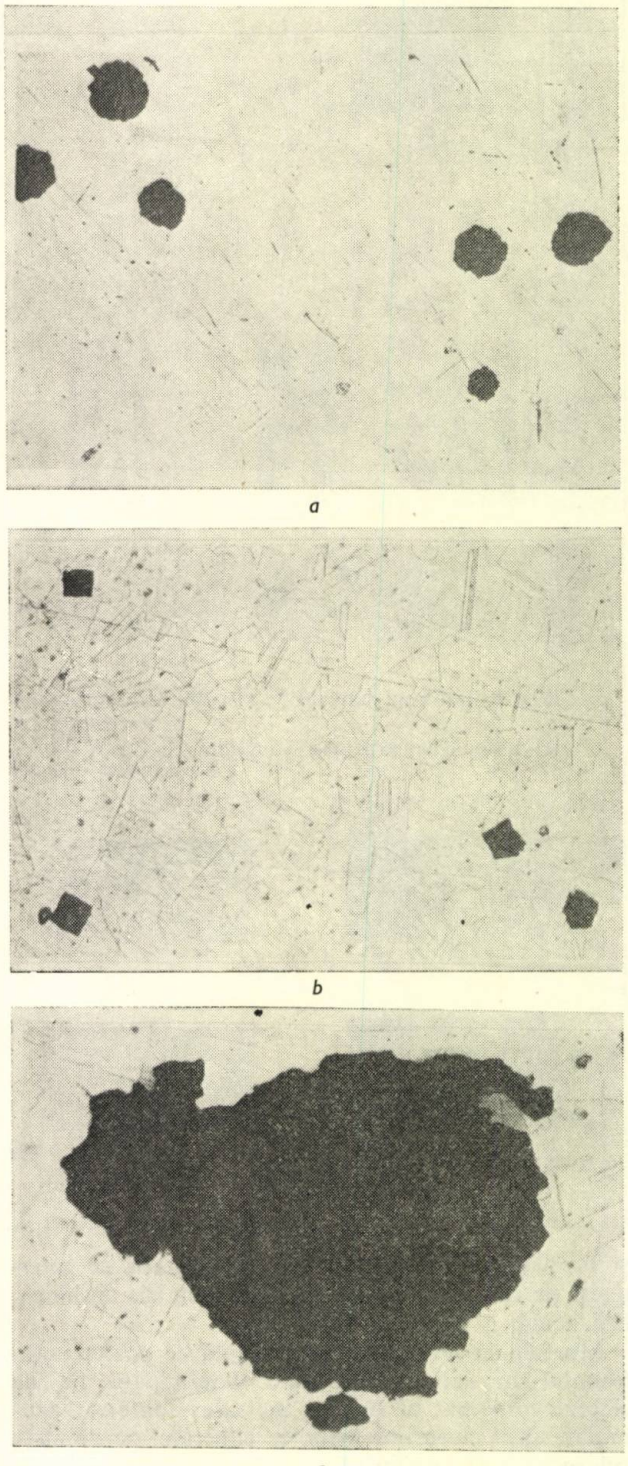


Fig. 11. Deschideri superficiale ale ciupiturilor obţinute pe oţeluri austenitice testate electrochimic [26]:
a — circulare (probe expuse orizontal); *b* — poligonale; *c* — neregulate (oţel 6, tabelul 1)

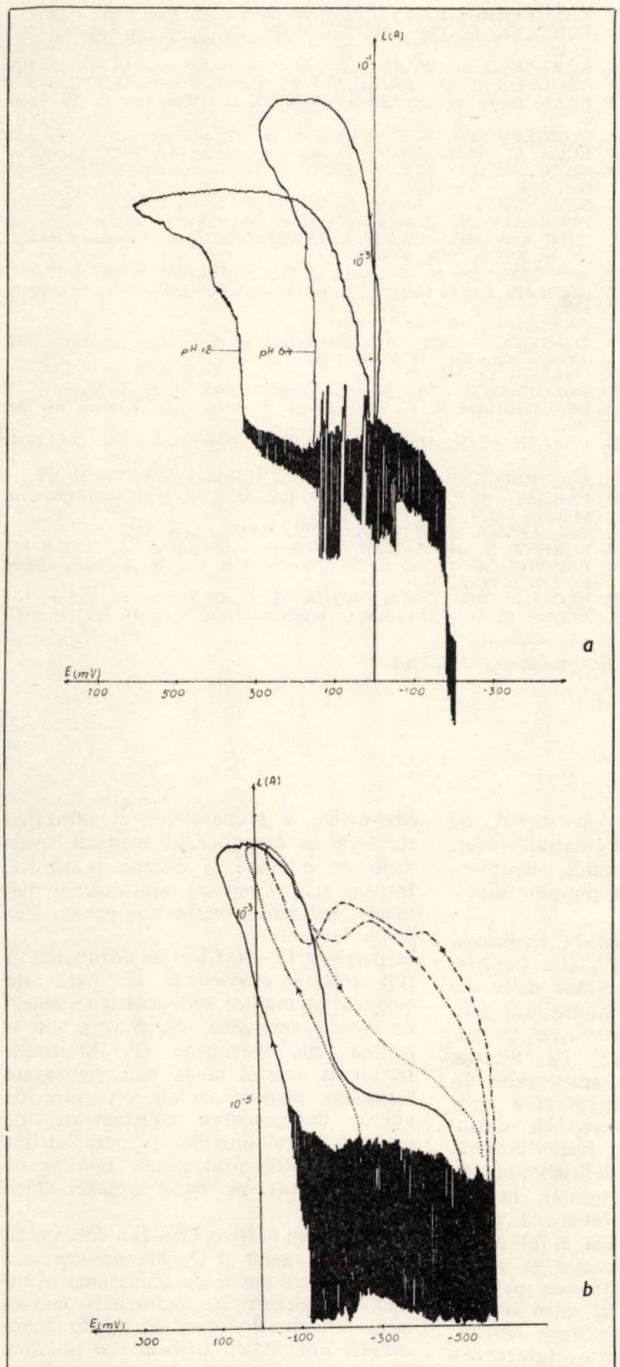


Fig. 12. Curbe potenţiodinamice ciclice de polarizare trasate în soluţii (3,56% NaCl, 25 grade C) de *p*H-uri diferite, pentru oţeluri inoxidabile:

a — austenitice (oţelul 6, tabelul 1, plăcuţă testată vertical, Vb = = 0,6 V/h); *b* — martensitice (oţel 2, tabelul 1, expunere orizontală, Vb = 6 V/h)

Limitarea volumului soluţiei test conduce la creşteri apreciabile ale *p*H-ului (mai ales la viteze lente de baleiere) urmare a reacţiilor catodice asociate dizolvărilor localizate.

e. Viteza de baleiere a potenţialului, concentraţia ionului clorură, temperatura şi agitarea soluţiei.

În general, creşterea vitezei de baleiere a potenţialului, în efectuarea testului electrochimic [24], conduce la creşteri ale valorii potenţialului de ruptură Ep [32].

Fenomenul este datorat pe de o parte complicării situaţiei la nivel de dublu strat prin modificarea proceselor de difuziune şi migrare şi pe de altă parte inerţiei potenţialului a cărui viteză de baleiere depăşeşte viteza procesului de amorsare a ciupiturii. După iniţiere, ciupitura se propagă rapid (la viteze mari) interfaţa (1)—(3) fiind caracterizată de un potenţial mai mult decît suficient desfăşurării fenomenului.

Pentru oţelurile slab protectoare şi susceptibile la fragilizare prin H_2, creşterea vitezei de baleiere conduce, din contră, la scăderea valorii lui Ep. Viteza de baleiere depăşeşte, în acest caz, viteza de fragilizare a materialului şi oxidului protector din jurul ciupiturii, cu consecinţe favorabile propagării pitului (fig. 7).

Temperatura accelerează din punct de vedere energetic evoluţia coroziunii localizate prin scăderea valorilor lui Ep.

Diminuarea concentraţiei ionului Cl^- în soluţia test, micşorează riscul amorsării şi propagării ciupiturilor, valorile lui Ep şi Er deplasîndu-se spre pozitiv.

Agitarea soluţiei defavorizează amorsarea ciupiturilor şi favorizează propagarea acestora prin împrospătarea soluţiei înconjurătoare.

Concluzii

1. Iniţierea ciupiturilor are loc prin atac selectiv al ionului Cl^- pe heterogenităţi locale ale suprafeţei metalice.

2. Dezvoltarea ciupiturilor este autoîntreţinută, iar morfologia acestora depinde de produsele de coroziune eliberate: cloruri metalice ca hidroliză acidă, gaze aglomerate în interiorul ciupiturilor şi produse de coroziune insolubile.

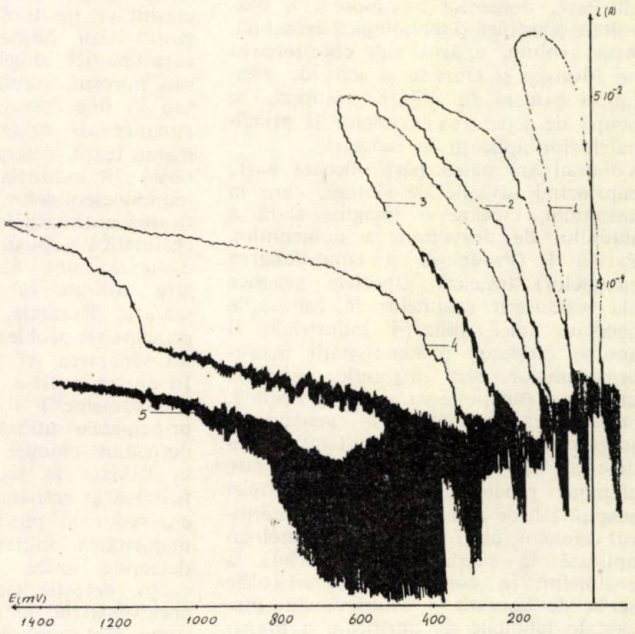


Fig. 13. Curbe potenţiodinamice ciclice de polarizare trasate în soluţii de NaCl de concentraţii diferite (25 grade C, Vb = 0,6 V/h) pe plăcuţe din oţel 304 L testate vertical. Soluţii de NaCl:

1—3,56%; *2*—0,356%; *3*—0,0356%; *4*—0,00356%; *5*—0,000356%.

3. Dirijarea diferită a produselor de coroziune în interiorul pitului conduce la propagarea preferenţială a acestuia pe direcţia forţei gravitaţionale.

4. La limita bulelor de gaz, are loc un atac acid puternic, ciupiturile, şi bulele gazoase, determinîndu-se reciproc ca formă, dînd uneori impresia unui atac izotrop uniform.

5. Similitudinea fenomenului face lipsită de sens deosebirea de principiu între coroziunea pitting şi prin crevasă.

6. Morfologia ciupiturilor este influenţată de factorii care modifică într-un fel sau altul efectul produselor de coroziune.

Bibliografie

1. GREENE, N. D. JUDO, G., Corrosion, 21, 1964.
2. IJSSELING, F. P., Br. Coros. y., 15, nr. 2, 1980.
3. BARGERON C. B., GIVENS, R. B , Corrosion, 36, nr. 11. 1980. p. 618.
4. JANIK CZACHOR, M., Werkstoffe und Korrosion, nr. 31, 1980, p. 606 ID.
5. SCHWENK, W., Corrosion, 20, 1964. p. 129.
6. MANKOWSKI, J. SZKLARSKA — SMIALOWSKA, Z., Corr. Sci. nr. 17, 1977, p. 725.
7. SCHWENK, W., Corr. Sci. nr. 3, 1963, p. 107.
8. GREENE, N. D., FONTANA, M. G., Corrosion, nr. 15, 1959, p. 25
9. BRAUNS, E., SCHWENK, W., Werkstoffe und Korrosion, nr. 12, 1961, p. 73.
10. BRAUNS, E., SCHWENK, W., Arch. Eisenhuttenees, nr. 32, 1961, p. 387.
11. KOLOTYRKIN, J. M., J. Electrochem, Soc. nr. 108, 1961, p. 209.
12. FONTANA, M. G., GREENE, N. D., Corrosion Engineering, 1967, p. 39.
13. KARLBERG, G., WRANGLEN, G., Corros. Sci. nr. 11, 1971, p. 489.
14. CROLET, J. L., DEFRANOUX J. M., Corros. Sci. nr. 13, 1973, p. 575.
15. FRANCE, W. D. Jr., GREENE, N. D. Jr., Corrosion nr. 24, 1968, p. 247.
16. STEIGERWALD, R. F., Corrosion, nr. 22, 1966, p. 107.
17. LUCA, C., SEMENESCU, G., Rev. chim., nr. 11, 1975, p. 946.
18. STEIGERWALD, R. F., GREENE, N. D., Journal of the Electrochem. Soc. 109, nr. 11, 1962.
19. SEMENESCU, G., Revista de chimie, 32, nr. 2, 1981, p. 170.
20. POURBAIX, M., Corrosion Science, 14, 1974, p. 38.
21. SEYS, A. A., BRABERS, M. J. VAN HAUTE, A. A., Corrosion NACE, 30, nr. 2, Feb. 1974, p. 47.
22. VAN LECWEN, H. P. Corrosion NACE, 31, nr. 5, 1975, p. 154.
23. BOCKRIS, J. O'M REDDY, A. K. N. Mod. Electrochem, II, New York, 1970.
24. ***ASTM, G. 48—76.
25. CONSTANTINESCU, AL., Detectarea şi măsurarea coroziunii, Ed. tehnică, Bucureşti, 1976, p. 136.
26. ***ASTM, G. 61—78.
27. KOLOTYRKIN, YA., M., Corrosion, nr. 19, 1963, p. 261.
28. FORCHHAMMER, P., ENGEL, H. J. Werkstoffe, Korros. nr. 20, 1969,.
29. UHLING, H. H., HORVATH, I., J. Electrochem, Soc. nr. 115, 1968, p. 791.
30. DEGERBECK, J., WOLD, E., Werkst. Korros. nr. 25, 1974, p. 172.
31. FREIMAN, L. I., KOLOTYRKIN, YA., M. Corozis i zascita at corozii, Moscova, 1978, p. 5.
32. SZKLARSKA, SMIALOWSKA, Z., NACE, 3, p. 312.
33. LORENZ, K., MEDAWAR, G., Tyssen forschung, nr. 4, 1969, p. 97.
34. FREIMAN, L. I., Lap Le Min, Kolotyrkin, Ya., M. Z. phys. Chem. nr. 252, 1973, p. 76.
35. BROLI, A., HOLTON, H., MIDJA, M., Br. Corr. J. nr. 8, 1973, p. 173
36. WILDE, B. E., WILLIAMS, E., Electrochem. Acta, nr. 16, 1971, p. 1972.

Intrat în redacţie: 4.VI.1982

recenzii

G. DURAND şi P. MONSAN: Les Enzymes. Production et utilization industrielles. **Enzimele. Fabricarea şi utilizările lor industriale.** Biochimie Appliquée, Ed. Gauthier-Villar, Paris, 1982, 352 pag.

Tehnologiile enzimatice sînt printre cele mai vechi utilizate de om, dar abia după separarea enzimelor şi înţelegerea rolului lor de catalizatori cu înaltă specificitate, domeniul a cunoscut o dezvoltare ştiinţifică şi tehnologică deosebită. Acest volum, apărut sub coordonarea lui Monsan şi Durand şi scris de prestigioşi oameni de ştiinţă francezi, se ocupă de separarea enzimelor şi principalele lor aplicaţii în industrie.

Volumul are patru părţi, fiecare parte cuprinzînd articole de sinteză, care în ansamblu, creează o imagine clară a stadiului de dezvoltare a domeniului. Partea I (Producţia şi condiţionarea enzimelor) tratează aspectele genetice ale producerii enzimelor în cantităţile necesare unei aplicaţii industriale şi anume creşterea productivităţii microorganismelor prin inginerie genetică, urmărind funcţionarea genetică optimă, ameliorarea potenţialului genetic a şuşelor pentru funcţiile interesate industrial, sau introducerea de gene noi, clonajul genelor pe vectori biologici susceptibili de a se multiplica în interiorul celulelor, ca şi principalele tehnologii aplicate la prepararea industrială a enzimelor. În continuare, în articolele scrise de Laurent şi Monsan, sînt prezentate tehnicile de purificare a preparatelor enzimatice şi metodele de imobilizare a enzimelor, cuprinzînd imobilizarea prin incluziune în geluri, matriţe sau membrane de polimeri naturali sau sintetici, imobilizarea prin adsorbţie pe suporţi minerali sau sintetici, imobilizarea enzimelor cu legături covalente prin introducerea în suport de funcţii active cu ajutorul gluatraldehidei, carbodiimidei, bromcianului, triazinei, sărurilor de diazoniu, a punţilor disulfidice.

În partea a II-a a volumului („Utilizarea industrială a enzimelor)", sînt descrise principalele aplicaţii, la scară mare ale enzimelor, în industria alimentară (corectarea caracteristicilor fizice în diferite etape tehnologice, ca filtrare, clasificare, insolubilizare, ameliorarea digestibilităţii, fermentabilităţii şi a unor caracteristici organoleptice, ca gustul sau mirosul, stabilizarea bacteriologică, sau în fine corectarea deficienţelor enzimatice de origine naturală), în domeniu textil (detergenţi, tăbăcărie, papetărie) şi în industria chimică, la fabricarea mononucleotidelor, producţia şi modificarea antibioticilor, obţinerea pe cale enzimatică a epoxizilor. În patru articole distincte, sînt descrise cîteva enzime larg utilizate în industrie (glucozizomeraza, lactazele, penicilin-amilaza) şi principalele probleme de protecţia muncii la separarea şi utilizarea enzimelor. În partea a III-a, („Utilizarea analitică a enzimelor") sînt trecute în revistă principalele utilizări ale enzimelor în domeniul chimiei analitice. Sînt puse în valoare în scopuri analitice specificitatea şi activitatea catalitică înaltă a enzimelor şi posibilitatea de a utiliza majoritatea mijloacelor cunoscute de detecţie: optice, fluorescenţă, luminiscenţă, detecţie electrochimică, termică, spectrometrie de masă. Ca metode de lucru sînt descrise metoda punctului final şi metoda cinetică.

Principalele aplicaţii descrise sînt: dozarea enzimatică a glucozei, ureei, acidului uric, colesterolului, fructozei şi maltozei. Sînt prezentate de asemenea, metodele de determinare a activităţii enzimatice a preparatelor şi utilizarea acestora în diagnosticul medical, enzimele de marcare şi electrozii enzimă. Într-un articol separat, sînt descrise metodele enzimatice elaborate pentru dozarea lactozei.

În partea a IV-a („Cinetica enzimatică") sînt tratate problemele de bază ale cineticii enzimatice atît pentru sistemele de reacţii omogene (B. Blazy), cît şi pentru cele eterogene (P. Monsan). În anexa acestei părţi, sînt prezentate formulele matematice ale ecuaţiilor de viteză, determinarea constantelor de echilibru termodinamic şi parametrilor cinetici pentru principalele scheme de reacţie deduse pe baza ipotezei stării staţionare.

În încheierea părţii a IV-a şi a volumului, J. F. Hervagault şi D. Thomas tratează unele aspecte legate de prepararea membranelor enzimatice artificiale, modelarea fenomenelor care au loc în membranele enzimatice artificiale şi ecuaţiile matematice de bază care descriu fenomenele suprapuse de difuzie şi de reacţie enzimatică, ce dau posibilitatea calculului evoluţiei în timp a concentraţiei substratului. Sînt descrise modificările cantitative şi calitative ale comportamentului cinetic pentru sisteme monoenzimatice şi sisteme multienzimatice cu exemplificări pentru cazul catalazei, β-glucozoxidazei, fosfoglucozizomerazei, glucoz-6P-de-hidrogenazei, xantinoxidazuricazei.

Volumul este util pentru cercetători şi cadrele tehnice ce lucrează în domenii susceptibile de a fi perfecţionate prin aplicarea catalizei enzimatice constituind totodată o valoroasă sursă de informare ştiinţifică şi tehnică asupra principalelor realizări aplicate pe plan mondial în domeniul proceselor catalizate de enzime.

GR. POP

VIOREL BRÂNZOI
MIHAI V. POPA

Coroziunea nichelului în soluție de $CH_3OH + HCl$ în prezența și absența unor inhibitori organici

C.Z·620.197.3: 547.261: 546.131

S-a studiat comportarea la polarizare a nichelului în soluție anhidră de R—OH + HCl prin metoda potențiostatică. Creșterea concentrației acidului clorhidric și a temperaturii conduce la mărirea vitezei de coroziune, în timp ce creșterea lanțului hidrocarbonat al alcoolului are ca efect micșorarea procesului de coroziune. Inhibarea coroziunii nichelului în soluția anhidră de $CH_3OH + HCl$ s-a studiat cu ajutorul inhibitorilor organici. Eficiența inhibitorilor folosiți scade în sensul: anilină > ACOR—H > hexametilenimină > tiouree > uree > > ortofenilendiamină. Puterea de inhibare a fost atribuită formării pe suprafața metalului a unui film de adsorbție ce protejează metalul de mediul agresiv.

The polarization behaviour of Ni in anhydrous solutions of ROH + HCl has been studied by the potentiostatic method. The increasing of HCl concentration and temperature leads to the increasing of metals corrosion velocity, and the increasing of hydrocarbonated chain leads to the decreasing of the corrosion process. The inhibition of Ni corrosion in anhydrous solutions of CH_3OH + HCl has been studied by organic inhibitors. The efficiency of these inhibitors decreases in the sense: aniline > ACOR—H > hexamethylenimine > thiourea > urea > ortophenylene-diamine. The inhibition process was atributed to the formation of an adsorption film on the metallic surface which protects the metal against the corrosive solution.

Было изучено поведение при поляризации никеля в безводном растворе ROH + HCl потенциостатическим методом. Повышение концентрации солянсй кислоты и температуры приводит к увеличению скорости коррозии, в то время как увеличение углеводородной цепи спирта ведет к сокращению процесса коррозии. С помощью органических ингибиторов изучалось ингибирование коррозии никеля в безводном растворе CH_3OH + HCl. Эффективность испытанных ингибиторов убывает в ряду: анилин ACOR—H > гексаметиленимин > тиомочевина > мочевина > ортофенилендиамин. Сила ингибирования приписывалась образованию на поверхности металла адсорбированной пленки, защищающей металл от агрессивнсй среды.

Inhibarea acțiunii pe care mediul corosiv o are asupra suprafețelor metalice a devenit una dintre metodele eficiente de reducere a efectelor coroziunii în instalațiile industriale. Tratarea mediului corosiv, în vederea protejării metalelor, constă fie în îndepărtarea agentului chimic, fie în utilizarea inhibitorilor. Inhibitorii organici — inhibitori de adsorbție — acționează prin formarea unui film protector, alcătuit dintr-un strat subțire de cîteva molecule, pe suprafața metalică. Aceștі inhibitori se folosesc, în special, pentru medii acide [1].

În lucrare sînt expuse rezultatele obținute privind folosirea unor inhibitori organici în cazul coroziunii nichelului în soluție anhidră de $CH_3OH + HCl$.

Dr. chim. VIOREL BRÂNZOI, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.
Dr. chim. MIHAI V. POPA, ICECHIM — București, Centrul de chimie-fizică.

Partea experimentală

Acțiunea de inhibare a fost studiată prin trasarea curbelor de polarizare, folosind tehnica potențiostatică. Calcularea parametrilor cinetici de coroziune în cazul soluțiilor cu inhibitori, în special a densității curentului de coroziune, și compararea lor cu parametrii cinetici ai soluției fără inhibitor, a stat la baza studiului eficienței acestor inhibitori.

Instalația experimentală folosită pentru trasarea curbelor de polarizare este prezentată în figura 1. În toate experimentările efectuate, polarizarea electrochimică a fost pornită după aproximativ 30 min de la imersarea electrodului de lucru în electrolit, pentru a permite stabilizarea potențialului staționar. Potențialul a fost variat în trepte de 20 mV/min cu ajutorul potențiometrului *QTK* și menținut la valoare constantă cu ajutorul potențiostatului tip Wenking.

Valorile în potențial au fost redate în funcție de electrodul saturut de calomel (ESC).

Pentru micșorarea rezistenței ohmice generată de conductibilitatea redusă a solvenților organici, s-a folosit o celulă cu un singur compartiment (fig. 2), în care electrodul de lucru situat în centrul celulei este înconjurat de electrodul auxiliar, format dintr-o plasă de platină. Această așezare a celor doi electrozi crea, în timpul polarizărilor anodice sau catodice, un cîmp electric uniform și intens. Tot pentru reducerea la minimum a căderii ohmice de potențial, legătura între compartimentul celulei și electrodul de referință s-a făcut cu ajutorul unui capilar Haber-Luggin, iar soluția a fost agitată continuu prin barbotare cu argon, introdus pe la partea inferioară a celulei.

Alcoolii de puritate p.a. au fost distilați pe compuși organomagnezieni, pentru a-i obține în stare anhidră. Distilatul obținut a fost titrat cu reactiv Karl-Fischer pentru a testa dacă alcoolul obținut era anhidru. Soluțiile anhidre de R—OH + HCl (unde R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}) au fost obținute prin saturarea alcoolului anhidru cu HCl gaz proaspăt preparat. Aceste soluții au fost apoi diluate prin adăugare de R—OH anhidru pînă la concentrația de HCl dorită, concentrație ce a fost determinată prin titrare cu NaOH în prezență de fenolftaleină. Obținerea HCl gaz s-a făcut din H_2SO_4 concentrat și HCl concentrat de puritate p.a., într-o instalație descrisă într-o lucrare anterioară [2].

Înaintea fiecărei determinări electrodul de lucru, cu o suprafață de 1 cm², a fost polizat mecanic pe hîrtie abrazivă pînă la luciu oglindă, degresat în benzen și spălat cu acetonă. Pentru a îndepărta orice urmă de oxid de pe suprafața electrodului, acesta a fost polarizat catodic, în celula de lucru, la un curent de 4—5 mA, timp de 30 min, după care s-a trecut la trasarea curbelor de polarizare.

Temperatura de lucru a fost menținută constantă, cu o precizie de ±0,1°C, cu ajutorul unui termostat.

Pentru fiecare soluție s-au făcut mai multe determinări pînă cînd s-a obținut o bună reproductibilitate a rezultatelor.

Rezultate și discuții

Sistemul Ni/soluție anhidră R—OH+HCl a fost studiat la diverse concentrații de HCl și la diferite temperaturi în soluțiile mai multor alcooli. Rezultatele experimentale obținute din trasarea curbelor

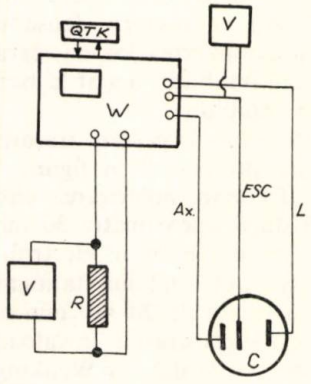


Fig. 1. Schema montajului potențiostatic:
QTK — punte de comandă;
W — potențiosta Wenking;
V — voltmetru electronic;
R — rezistență-etalon;
C — celulă electrolitică;
ESC — electrod de referință;
L — electrod de lucru,
Ax — electrod auxiliar.

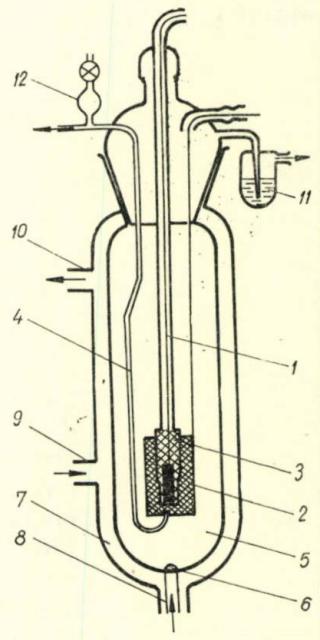


Fig. 2. Celula pentru polarizări electrochimice:
1 — electrod de lucru;
2 — electrod auxiliar;
3 — dop teflon;
4 — capilar Haber-Luggin;
5 — celula de sticlă;
6 — frită gaz;
7 — mantaua celulei;
8 — intrare agent de aerare;
9 — intrare agent termic;
10 — ieșire agent termic;
11 — supapă;
12 — pîlnie de umplere

de polarizare, prezentate în figurile 3 și 4, sînt redate în tabelele 1 și 2.

Tabelul 1

PARAMETRII DE COROZIUNE AI NICHELULUI ÎN SOLUȚIE ANHIDRĂ DE CH_3OH+HCl, LA 20°C

HCl	i_{corr}, μA/cm²	Pantele Tafel		E_{corr}, mV
		b_c, mV	b_a, mV	
0,01 N	70	58	—130	—130
0, 1 N	165	65	—137	—184
0, 5 N	200	70	—128	—220
1, 0 N	300	65	—125	—280

Observații:
i_{corr} este curentul de coroziune; E_{corr} — potențialul de coroziune; b_a și b_c — pantele anodice și catodice ale curbelor de polarizare.

Tabelul 2

PARAMETRII DE COROZIUNE AI NICHELULUI ÎN SOLUȚIE ANHIDRĂ DE CH_3OH+1N HCl, LA DIFERITE TEMPERATURI

t°C	i_{corr}, mA/cm²	Pantele Tafel		E_{corr}, mV
		b_c, mV	b_a, mV	
20	0,300	65	—125	—280
35	0,520	70	—130	—260
45	0,680	75	—135	—250
55	0,980	75	—135	—240

Din tabelul 1 și figura 3 se constată că mărirea concentrației de acid clorhidric are ca efect creșterea pronunțată a vitezei de coroziune și a curentului-limită de difuziune. De asemenea, se observă că nu există nici o tranziție activ-pasiv, în curbele de polarizare, pînă la valori foarte mari ale curentului.

Densitatea curentului de coroziune (i_{corr}) crește cu ridicarea temperaturii, conform tabelului 2, și scade cu creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat (fig. 4).

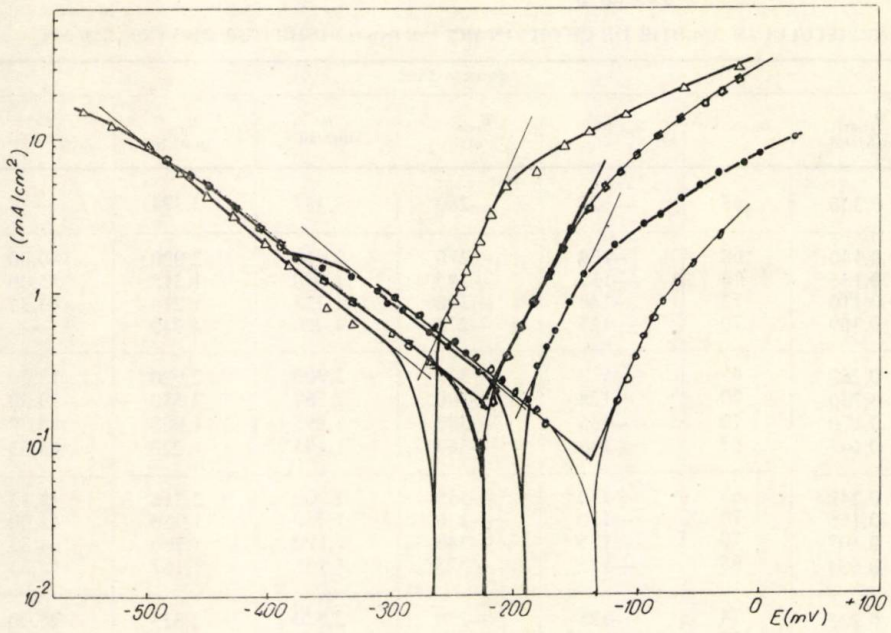


Fig. 3. Curbele de polarizare ale nichelului în soluție anhidră de:
(Δ)CH_3OH + 1N HCl;
(•)CH_3OH + 0,1 N HCl (t = 20°C)

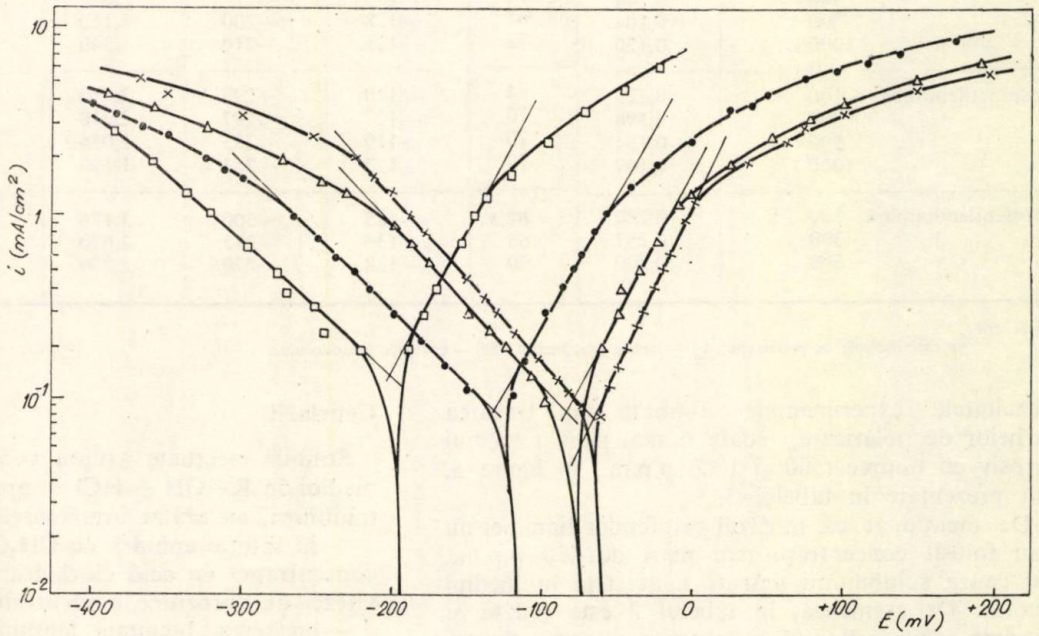


Fig. 4. Curbele de polarizare ale nichelului în soluție anhidră de R—OH + 1 N HCl:
(□)C_3H_5OH;
(•)C_3H_7OH;
(Δ)C_4H_9OH;
(X)$C_5H_{11}OH$ (t=20°C)

Inhibarea coroziunii nichelului în mediul de CH_3OH+HCl a fost studiată în prezența următoarelor tipuri de inhibitori:

— amine alifatice: ACOR—H (substanță cationică cu lanț hidrocarbonat naftenic, conținînd C_{14}—C_{18} și două grupări cu azot;
— amine aromatice: anilină;
— imine: hexametilenimină;
— diamine: ortofenilendiamină;
— cetone: uree;
— compuși cu sulf: tiouree.

Alegerea acestor substanțe s-a făcut ținîndu-se seamă de solubilitatea și proprietățile lor de inhibare în mediul organic studiat. S-a lucrat cu patru concentrații de inhibitori: 100, 300, 500 și 1000 p.p.m., concentrații care în literatură [3—6] și într-o lucrare anterioară [7] au fost menționate ca cele mai eficiente.

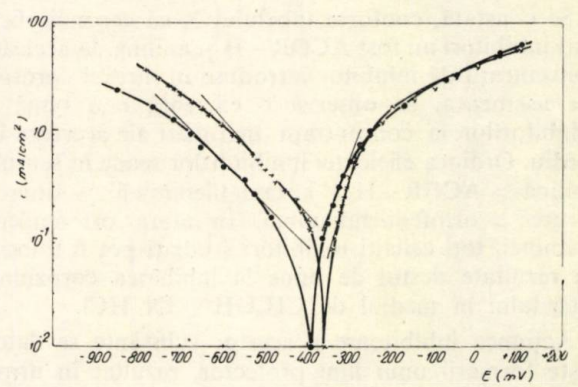


Fig. 5. Curbele de polarizare ale nichelului în CH_3OH + 1 N HCl + X p.p.m. tiouree (t = 20°C):
(•)1000 p.p.m.; (X) 500 p.p.m.

Tabelul 3

PARAMETRII DE COROZIUNE AI NICHELULUI ÎN SOLUȚIE DE CH_3OH+1N HCl + x (p.p.m.) INHIBITOR ORGANIC, LA 20°C

Cantitate inhibitor, x, p.p.m.		Pantele Tafel						
		i_{corr}, mA/cm²	b_a, mV	b_c, mV	E_{corr}, mV	p, mm/an	k_g, g/m² h	Ef, %
Fără inhibitor		0,300	65	—125	—280	3,357	3,374	—
Uree	100	0,180	68	—129	—270	2,010	2,020	40,00
	300	0,135	70	—137	—285	1,500	1,515	55,00
	500	0,110	72	—140	—300	1,228	1,234	63,34
	1000	0,360	70	—125	—275	4,020	4,040	—
Tiouree	100	0,260	65	—130	—325	2,900	2,920	13,30
	300	0,230	70	—128	—300	2,568	2,580	23,30
	500	0,170	70	—135	—380	1,898	1,908	43,30
	1000	0,107	67	—140	—360	1,195	1,200	64,33
Anilină	100	0,242	65	—130	—355	2,700	2,716	19,33
	300	0,156	70	—130	—336	1,740	1,750	48,00
	500	0,107	70	—135	—340	1,190	1,200	64,33
	1000	0,104	65	—135	—325	1,160	1,167	65,33
ACOR-H	100	0,225	74	—128	—230	2,520	2,525	25,00
	300	0,144	70	—130	—215	1,608	1,616	52,00
	500	0,104	65	—128	—200	1,160	1,167	65,34
	1000	0,120	72	—125	—210	1,340	1,346	60,00
Hexametilenimină	100	0,225	64	—120	—290	2,510	2,525	25,00
	300	0,198	70	—127	—287	2,210	2,220	34,00
	500	0,184	70	—119	—285	2,054	2,060	38,67
	1000	0,107	70	—120	—250	1,190	1,200	64,33
Ortofenilendiamină	100	0,280	62,5	—125	—300	3,126	3,142	6,67
	300	0,257	65	—130	—285	2,870	2,884	14,30
	500	0,200	70	—128	—270	2,230	2,240	33,34

Observații :
p este indicele de penetrație; k_g — indice gravimetric; $Ef.$ — eficiența inhibitorului.

Rezultatele experimentale obținute din trasarea curbelor de polarizare, redate numai pentru mediul corosiv cu tiouree (500 și 1000 p.p.m.) în figura 5, sînt prezentate în tabelul 3.

De menționat că, în cazul ortofenilendiaminei nu s-au folosit concentrații mai mari de 500 p.p.m., din cauza solubilității scăzute a acesteia în mediul studiat. De asemenea, în tabelul 3 este redată și eficiența inhibitorilor (E_f), pentru a se putea face o comparare a acțiunii inhibitoare a substanțelor organice menționate în mediul de CH_3OH + 1N HCl.

Se constată, conform tabelului 3, că cei mai eficienți inhibitori au fost ACOR—H și anilina, la aceleași concentrații de inhibitor introduse în mediul corosiv. De asemenea, se observă o eficiență mai bună a inhibitorilor la concentrații mai mari ale acestora în mediu. Ordinea eficienței inhibitorilor scade în sensul: anilină > ACOR—H > hexametilenimină > tiouree > uree > ortofenilendiamină. În afara ortofenilendiaminei, toți ceilalți inhibitori studiați pot fi folosiți cu rezultate destul de bune la inhibarea coroziunii nichelului în mediul de CH_3OH + 1N HCl.

Acțiunea inhibitoare a acestor substanțe se datorește formării unui film protector, rezultat în urma adsorbției, pe suprafața metalică și ca rezultat al acestuia; reacția dintre metal și mediul corosiv poate avea loc numai prin difuziunea anionilor mediului prin porii fini ai stratului protector format [4, 5].

Concluzii

Studiile efectuate asupra coroziunii nichelului, în mediul de R—OH + HCl în prezență și absență de inhibitori, au arătat următoarele:

— în soluție anhidră de CH_3OH + HCl, creșterea concentrației de acid clorhidric conduce la mărirea vitezei de coroziune a nichelului;

— creșterea lungimii lanțului hidrocarbonat al alcoolului are ca efect deplasarea potențialului de coroziune spre valori mai pozitive și scăderea curentului de coroziune;

— creșterea temperaturii mediului corosiv duce la o mărire a curentului de coroziune a nichelului;

— eficiența inhibitorilor studiați în mediul de CH_3OH + 1N HCl scade în sensul: anilină > ACOR—H > hexametilenimină > tiouree > uree > ortofenilendiamină.

Bibliografie

1. * * * "NACE Basic Corrosion Course", II-ed, ed. NACE, Houston 1971
2. BRÂNZOI, V. Buletin Inst. politehnic — București, seria chimie-metalurgie XL, nr. 3, 1978, p. 21.
3. FONTANA, M. G., și GREENE, N. D., „Corrosion Engineering", Mc. Graw Hill, New York, 1967.
4. UHLIG, H. H., „Corrosion and Corrosion Control", J. Wiley, New York, 1963.
5. PUTILOVA, J. N., BALEZIN, S. A., BARRANIK, V. P. „Metallic Corrosion Inhibitors", ed. E. Bishop, Pergamon Press, New York, 1960.
6. NIELSEN, N. A., Corrosion **27**, nr. 5, 1971, p. 173.
7. POPA, M. V., Rev. Chimie **29**, nr. 3, 1978, p. 669.

Intrat în redacție: 18.V.1982

ŞTEFAN TEODORESCU

Calculul dimensiunilor optim-economice ale aparatelor cilindrice

C.Z. 66.023.23 : 681.142–52

Articolul abordează problema stabilirii dimensiunilor recipientelor cilindrice de presiune pe considerente tehnico-economice. Denumită simbolic metodă IPG 4 metoda este caracterizată atît prin simplicitate reducerea volumului calculrelor aplicate, cît şi prin fundamentarea pe prevederile incluse în specificaţiile ANSI/ASME — BVP — VIII — 1 section VIII Division 1. Articolul include o aplicaţie numerică şi în concluzie sînt evidenţiate avantajele pe care le prezintă noua metodă de calcul.

The paper approaches a new method of calculation of the sizes of generally used pressure cylindrical vessels and equipment, based on technical-economical criteria. Symbolically called 'IPG 4 Method' this method is characterized both by simplicity and reduced volume of calculations as well as by normed sizing relations included in ANSI/ASME BPV—VIII—I *Section* VIII *Division* 1, *Including a numerical application the paper presents some aspects and advantages of the new method of calculation.*

Статья посвящена проблеме определения размеров цилиндрических сосудов давления исходя из технико-экономических соображений. Метод, символически названный IPG4 характеризуется простотой, небольшим объемом расчетов и учитывает приписания ANSI/ ASME — BVP VIII — I section VIII Division. Ф1 статье содержится численное приложение и в заключении перечисляются преимущества нового метода.

Determinarea dimensiunilor optime constituie una dintre cele mai importante probleme în proiectarea aparaturii şi recipientelor de presiune de uz general.

În literatură sînt cunoscute mai multe metode de calcul dimensional al aparatelor şi recipientelor, bazate pe criterii tehnico-economice [1–6]. Metodele [1–5], datorită ipotezelor pe care se bazează, sînt aproximative şi au domeniul de aplicare limitat, datorită atît limitărilor impuse de tipul închizătoarelor, cît şi îndeosebi, datorită structurii relaţiilor de dimensionare a principalelor repere de rezistenţă (manta, funduri).

Metoda [6], deşi mai precisă şi avînd un mai mare grad de generalitate, este mai dificilă de urmărit şi, în acelaşi timp, necesită, pentru aplicarea concretă, apelarea la metode de calcul numerice asistate de calculator.

Se prezintă în continuare o nouă metodă (metoda I.P.G.4) de calcul al dimensiunilor aparatelor cilindrice.

Metoda se bazează pe următoarele ipoteze:

– se aplică numai aparatelor şi recipientelor prevăzute cu închizătoare de tipul funduri eliptice;

– se consideră că razele medie (Rm) şi interioară (Ri) sînt egale, adică $Ri = Rm = R$.;

– relaţiile de dimensionare pentru reperele de rezistenţă (manta, fund) sînt cele din ASME, API Code, Section VIII, Division I;

– în calcul se ţine seama de adaosul de coroziune (C), considerîndu-se că grosimea din adaosul de coroziune intervine în calculul dimensional, greutatea aferentă acestuia acţionînd ca o greutate suplimentară dependentă de elementele dimensionale.

Baza teoretică de calcul

Conform [7], grosimile de rezistenţă pentru manta (SMR) şi fund (SFR) şi efective pentru manta (S_M) şi fund (S_F), sînt date de relaţiile normate în codul A.P.I.

$$S_M = S_{MR} + C = \frac{p \cdot Ri}{\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}6p} + C \qquad \text{a)}$$

$$S_F = S_{FR} + C = \frac{p \cdot Ri \cdot Ve}{\varphi \cdot \sigma_a - 0{,}1p} + C \qquad \text{b)} \qquad (1)$$

unde:

P, Ri, φ, σ_a, au semnificaţiile şi sînt exprimate în unităţile cunoscute.

Prof. dr. ing. ŞTEFAN TEODORESCU, Institutul de petrol şi gaze — Ploieşti.

Conform [6], lungimea între liniile de tangentă $\in = L$ se exprimă în funcție de: volumul (V), raza interioară (Ri), notată în calcule cu (R), coeficientul de calcul de formă al fundului (Ve) și coeficientul de elipticitate al fundului eliptic (ke) cu relația:

$$L = \frac{3V \cdot Ke - 4\pi R^3}{3\pi R^2 \cdot Ke} \qquad (2)$$

De asemenea, conform [6] aria porțiunii cilindrice (aria cuprinsă între limita de tangentă, respectiv aria bombată a fundurilor) se determină cu relațiile:

— pentru aria porțiunii cilindrice:

$$A_M = 2\pi RL \qquad \text{a)} \qquad (3)$$

și ținînd seama de (2):

$$A_M = 2\pi R \frac{3VKe - 4\pi R^3}{3\pi R^2 \cdot Ke} \qquad \text{b)}$$

— pentru zonele bombate ale celor două funduri:

$$A_F = 2\pi R^2 \left[1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon}\right] \qquad \text{a)}$$

unde:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{R^2 - h^2}{R^2}} = \sqrt{1 - \frac{1}{(R/h)^2}} \qquad \text{b)} \qquad (4)$$

sau încă:

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{1}{K_e^2}} = \frac{\sqrt{K_e^2 - 1}}{K_e} \qquad \text{c)}$$

și notînd gruparea de termeni:

$$1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} = Ex. \qquad \text{d)}$$

relația (4a) devine în final

$$A_F = 2\pi R^2 \, Ex \qquad \text{e)}$$

Din împărțirea relațiilor (1b) la (1a) se determină expresia coeficientului de proporționalitate a grosimilor de rezistență (K_R), respectiv legile de dependență $S_{MR} = f(S_{FR})$, respectiv $S_{FR} = f(S_{MR})$:

$$K_R = \frac{S_{FR}}{S_{MR}} = \frac{\dfrac{p\,RVe}{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p}}{\dfrac{pR}{\varphi\sigma_a - 0.6\,p}} = Ve\,\frac{\varphi\sigma_a - 0{,}6p}{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p} \qquad \text{a)}$$

$$(5)$$

$$S_{MR} = \frac{S_{FR}}{K_R} \qquad \text{b)}$$

$$S_{FR} = S_{MR} \cdot K_R \qquad \text{c)}$$

Greutățile convenționale (volumele de metal) aferente porțiunilor cilindrice (W_M) și bombate ale fundurilor (W_F) se determină cu relațiile pentru manta:

$$W_M = A_M \cdot S_M = A_M (S_{MR} + C) \qquad \text{a)}$$

și ținînd seama de (3, b):

$$W_M = 2\pi R \frac{3VK_e - 4\pi R^3}{3\pi R^2 \cdot Ke} (S_{MR} + C) \qquad \text{b)} \qquad (6)$$

pentru fund:

$$W_F = 2\pi R^2 \, Ex \cdot (S_{FR} + C) \qquad \text{c)}$$

Ținînd seama de relațiile: (6,b) și (6,c), greutatea totală (W) se obține ca sumă a greutăților componente cu relația:

$$W = W_M + W_F \qquad \text{a)}$$

$$W = A_M S_M + A_F \cdot S_F \qquad \text{b)}$$

$$W = 2\pi R \frac{3\,VK_e - 4\pi R^3}{3\pi R^2 \cdot K_e} (S_{MR} + C) + 2\pi R^2 Ex.(S_{FR} + C) \qquad \text{c)}$$

care ținînd seama de relația (5 b) și înlocuind grosimea efectivă a fundului (S_F), conform (1, b), devine succesiv:

$$W = \frac{2V}{R} \cdot \frac{S_{FR}}{K_R} + \frac{2\,Vc}{R} - \frac{8\pi R^2}{3K_e} \cdot \frac{S_{FR}}{K_R} - \frac{8\pi R^2 C}{3K_e} + 2\pi R^2 Ex.\, S_{FR} + 2\pi R^2 C\, Ex. \qquad \text{d)}$$

sau încă:

$$W = R^3 \left[\frac{2\pi Ex.\, pVe}{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p} - \frac{8\pi\, pVe}{3K_e K_R(\varphi\sigma a - 0{,}1p)}\right] + R^2 \left(2\pi CEx. - \frac{8\pi C}{3K_e}\right) + \frac{2Vc}{R} + \frac{2V \cdot p \cdot Ve}{K_R(\varphi\sigma_a - 0{,}1p).} \qquad (7)$$

e)

și adoptînd pentru grupările de termeni notațiile:

$$\frac{2\pi pVe}{\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p}\left(Ex - \frac{4}{3\,K_e K_R}\right) = A_0 \qquad \text{f)}$$

$$2\pi C\left(Ex. - \frac{4}{3\,K_e}\right) = B_0 \qquad \text{g)}$$

$$2VC = C_0 \qquad \text{h)}$$

$$\frac{2\,V \cdot p \cdot V_e}{K_R(\varphi\sigma_a - 0{,}1\,p)} = D_0 \qquad \text{i)}$$

relația (7, e) devine:

$$W = A_0 R^3 + B_0 R^2 + C_0 \frac{1}{R} + D_0 \qquad \text{j)}$$

relația ($7, j$) definește funcția $W = f(R)$

Raza optim-economică a aparatului (R_{optim}), respectiv mărimea corelată, lungimea optimă (L_{optim}) se determină aplicînd criteriul extremelor funcției $W = f(R)$, conform dezvoltărilor:

Derivata funcției (W) este dată de relația:

$$W' = 3A_0 R^2 + 2B_0 R - \frac{C_0}{R^2} \qquad \text{a)}$$

prin anularea derivatei, se obține:

$$R^4 + \frac{2}{3} \cdot \frac{B_0}{A_0} \cdot R^3 - \frac{1}{3} \cdot \frac{C_0}{A_0} = 0 \qquad \text{b)} \qquad (8)$$

și notînd grupările de termeni:

$$\frac{2}{3}\cdot\frac{B_0}{A_0}=\frac{3\,Ex.\,K_e-4}{3\,pVe}\cdot\frac{(\varphi\sigma_a-0{,}1\,p)\,2\,CK_R}{3\,Ex.\,K_R\cdot Ke-4}=A_0' \qquad c)$$

$$\frac{C_0}{3\,A_0}=\frac{3V\cdot C\cdot K_R K_e\,(\varphi\sigma a-0{,}1\,p)}{2\pi\,pVe(3\,Ex.\,K_R K_e-5)}=B_0' \qquad d)$$

în final devine:

$$W'=R^4+A_0'R^3-B_0'=O \qquad e)$$

Ecuația (8, *e*) se rezolvă cu ajutorul metodei lui Rolle astfel:

— se studiază semnul funcției $W'=f(R)$ pe domeniul de variație al razei estimat în funcție de volumul recipientului;

— între două schimbări succesive de semn se determină valoarea rădăcinii care definește raza optimă, cu precizia dorită.

Aplicație numerică

Să se determine dimensiunile optim-economice pentru recipientul cilindric pentru stocat butan pentru care se cunosc:

Volumul $V=50\ m^3$

Presiunea de calcul $p=8$ barr $\simeq 8$ daN/cm^2 $=$ $=0{,}8\ MPa.$

Funduri eliptice cu $K_e=2$

Coeficientul $V_e=1$ pentru $K_e=2$

Rezistența admisibilă de calcul $\sigma_a=216{,}6\ MPa.$

Coeficientul de calitate a îmbinării sudate $\varphi=0{,}9.$

Observație: rezolvată cu metoda mai precisă [6] s-a obținut $R_{opt}=R=1{,}305$ m $=1305$ mm.

1. Parametrii de calcul de rezistență:

K_R, conform (5, a):

$$K_R=1\,\frac{0{,}9.216{,}6-0{,}6.8}{0{,}9\cdot 216{,}6-0{,}1.8}=0{,}998$$

ε conform (4,2);

$$\varepsilon=\frac{\sqrt{2^2-1}}{2}=0{,}865$$

Ex conform (4, d):

$$Ex=1+\frac{1-0{,}865^2}{2\cdot 0{,}865}\ln\frac{1+0{,}865}{1-0{,}865}=1{,}379$$

2. Coeficienții ecuației de optimizare

A_0', conform (8, c):

$$A_0'=\frac{2(3.1{,}379.2-4)}{1.8}\cdot\frac{(0{,}9\cdot 216{,}6-0{,}1.8)0{,}998\cdot 3\cdot 10^{-3}}{3\,(3\cdot 1{,}379\cdot 2\cdot 0{,}998-4)}=$$

$$=0{,}488$$

B_0', conform (8, d):

$$B_0'=\frac{3\cdot 50.3\cdot 10^{-3}\cdot 2\cdot 0{,}998(0{,}9\cdot 216{,}6-0{,}1\cdot 8)}{2\pi 8(3\cdot 1{,}379\cdot 2\cdot 0{,}998-4)}=5{,}452$$

3. Expresia ecuației de optimizare conform (8, e):

$$R^4+0{,}488R^3-5{,}452=0$$

4. Rezolvarea ecuației de optimizare:

Studiind semnul funcției $f(R)=R^4+0{,}488\,R^3-5{,}452$ se estimează că R aparține intervalului: $R\in(1{,}4;\ 1{,}45)$

R	1,4	1,45
$f(R)$	−0,27	0,456

Restrîngînd intervalul pentru o precizie de 0,01, se obține prin calcule:

$$R_{opt}=R_{ERi}=1{,}42\ m$$

5. Se determină raza optimă reală în funcție de diametrele fundurilor standardizate, conform STAS 7949—81:

$$R_{opt}\ s=R_i=1\,400\ mm$$

Concluzii

În ceea ce privește metoda prezentată se pot trage, limitat la aspectele cele mai importante și nelimitativ, următoarele concluzii:

1) metoda este mai accesibilă din punctul de vedere al înțelegerii și volumului de calcule efectuate;

2) metoda de tipul explicit directă poate fi aplicată folosind și numai mijloacele de calcul clasice, fără a necesita efectuarea de calcule iterative;

3) gradul de precizie este bun, dă erori de circa 10% în comparație cu metoda cea mai evoluată (6), erori accesibile considerînd necesitatea modificării valorilor razelor optime teoretice (R_{cpt}) din motivele standardizării diametrelor fundurilor;

4) prin adaptare, ajungînd la alte relații similare relațiilor (8), (9), (10), se poate dezvolta metode de calcul și pentru recipienții cu închizătoare de tipul funduri torosferoidale și alte cazuri speciale;

5) metoda are avantajul că este structurată folosind relațiile de calcul din codul A.P.I.

Bibliografie

1. ABRAKIANS, K., Hydrocarbon Processing Petroleum Rafiner 42, nr. 6, 1963, p. 198.
2. TEODORESCU, S. Metode și procedee moderne în proiectarea și construcția de mașini și utilaje de rafinării. Probleme tehnico-economice în proiectarea, construcția și calculul de rezistență al aparaturii de uz general, Dimensiunile optime ale recipientelor cilindrice de uz general. Ciclul I, Fascicula 3, Ed. I.P.G. Ploiești, 1974.
3. PAVEL, AL. Depozitarea produselor petroliere, II, I.D.T., București. 1968.
4. * * * DIN 28103. Chemische Apparate Behalter mit zwei gevalben Baden November, 1953.
5. POPA, A., TEODORESCU, S. Rev. Chim. 30, nr. 5, 1979, p. 480.
6. TEODORESCU, S., VOICU, I., BARBOIU, D. Stabilirea dimensiunilor optim-economice pentru recipientele de uz general folosind metodologia de dimensionare din codul A.P.I. date nepublicate 1980.
7. * * * ASME API — Code Sectione VIII, Divisione I, Ed. 1981.
8. * * * HUTTE — Des Ingeniers Tachenbuch, Band I, Verlag Von Wilhelm Emst și Sohn Berlin, 1948.

Intrat în redacție: 12.X.1982

scurte comunicări

CAMELIA POPA, RODICA STOICA, LUCIA DUMITRU, MARIANA NEDELCU

Sinteza unor ceruri de tip esteric

Cerurile esterice se obţin prin procedeele clasice de esterificare directă în fază lichidă a unui acid gras cu un alcool mono- sau polihidric, sau indirect prin reacţia de transesterificare dintre un alcool şi un ester cu lanţ lung [1, 2]. Esterificarea fiind o reacţie de echilibru, deplasarea acestuia în sensul formării esterului este condiţionată de excesul unuia dintre reactanţi, îndepărtarea apei din sistem, precum şi de efectuarea reacţiei sub presiune sau în prezenţă de catalizatori.

Procesele de esterificare necatalitică implică efectuarea reacţiei la temperaturi ridicate (150—300°C) şi presiuni corespunzătoare (70—130 atm) [3].

Procesele de esterificare catalitică au cea mai mare aplicare industrială [4], deoarece reacţia poate fi condusă la temperaturi mai scăzute (100—150°C) şi presiune atmosferică. Catalizatorii cei mai utilizaţi sînt: acizi şi săruri ale acestora, halogenuri şi oxizi de titan, răşini sintetice schimbătoare de ioni [5, 8].

Cerurile esterice au multiple utilizări în farmacie, în cosmetică, la obţinerea polişurilor pentru mobilă, a cremelor pentru încălţăminte, la obţinerea hîrtiei carbon, a adezivilor în industria cauciucului etc.

În lucrare se prezintă rezultatele obţinute prin aplicarea analizei dispersionale în reacţia de esterificare a unui acid gras de tip acid stearic cu un alcool polihidric de tip etilenglicol.

Partea experimentală

Reacţia s-a condus la un raport molar acid: alcool de 2,0 : 1,1 în prezenţă de catalizator: acid dodecilbenzensulfonic, la temperaturi şi durate de reacţie variate. Deplasarea echilibrului reacţiei în sensul formării esterului s-a realizat prin distilarea apei de reacţie rezultate.

S-a organizat un experiment de tip trifactorial (2^3). În acest experiment s-a considerat drept factor de eficienţă maximă randamentul, factorii analizaţi fiind următorii: catalizatorul-factorul *A*, temperatura de reacţie-factorul *B* şi durata de reacţie-factorul *C*. Pentru fiecare din factorii studiaţi s-au considerat două niveluri extreme, la care s-a urmărit randamentul de diester obţinut, într-o serie de 2^3 experimente. Nivelurile considerate sînt indicate în tabelul 1.

Datele experimentale ale reacţiei de obţinere a diesterului de etilenglicol, într-un experiment trifactorial, sînt prezentate în tabelul 2.

În continuare, se calculează cu ajutorul schemei semnelor algebrice (9), influenţa factorilor *A*, *B*, *C*, precum şi ale interacţiunilor acestora *AB*, *AC*, *BC*, *ABC* (tabelul. 3) asupra reacţiei de esterificare. Se obţine, astfel, efectul trecerii factorilor de la nivelul inferior la nivelul superior, împreună cu efectele de interacţiune [9, 10].

Efectul total al factorului *A*, *B*, *C* se obţine prin însumarea efectelor parţiale:

$$A = -70-79-86-89+72+80+84+87 = -1$$

$$B = -70-79+86+89-72-80+84+87 = 45$$

$$C = -70+79-86+89-72+80-84+87 = 23$$

$$AB = 70+79-86-89-72-80+84+87 = -7$$

$$AC = 70-79+86-89-72+80-84+87 = -1$$

$$BC = 70-79-86+89+72-80-84+87 = -11$$

$$ABC = -70+79+86-89+72-80-84+87 = 1$$

Tabelul 1

NIVELURILE FACTORILOR STUDIAŢI

Nivelul	Factorul *A*	Factorul *B*	Factorul *C*
Inferior	$A_1 = 0{,}6\%$	$B_1 = 110°C$	$C_1 = 4$ ore
Superior	$A_2 = 1{,}0\%$	$B_2 = 130°C$	$C_2 = 6$ ore

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE ALE REACŢIEI DE ESTERIFICARE

Experienţa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Factor *A*, %	0,6				1,0			
Factor *B*, °C	110		130		110		130	
Factor *C*, ore	4	6	4	6	4	6	4	6
Diester, %	70	79	86	89	72	80	84	87
Notaţie ***	1	cb	b	bc	a	ac	ab	abc

*** Se notează cu litere mici, latine, cazurile în care factorul are nivelul cel mai mare dintre cei comparaţi; factorii la nivelul cel mai mic, se omit.

Tabelul 3

SEMNELE ALGEBRICE PENTRU ÎNSUMAREA TERMENILOR ÎN EXPERIMENTE FACTORIALE DE TIP 2^3

Factor	Notaţie 1	*a*	*b*	*ab*	*c*	*ac*	*bc*	*abc*
A	—	+	—	+	—	+	—	+
B	—	—	+	+	—	—	+	+
AB	+	—	—	+	+	—	—	+
C	—	—	—	—	+	+	+	+
AC	+	—	+	—	—	+	—	+
BC	+	+	—	—	—	—	+	+
ABC								

Ing. CAMELIA POPA, dr. ing. RODICA STOICA, ing. LUCIA DUMITRU şi chim. MARIANA NEDELCU, Institutul de cercetări chimice-Bucureşti.

Tabelul 4

ANALIZA DISPERSIONALĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Sursa dispersiei	Suma pătratelor (S)	Grad de libertate ν	Dispersia $\sigma^2 = \frac{S}{\nu}$	$F_{calculat} = \frac{\sigma_i^2}{\sigma^2 eroare}$
A	0,125	1	0,125	0,125/5,375 = 0,023
B	253,125	1	253,125	253,125/5,375 = 47,09
C	66,125	1	66,125	66,125/5,375 = 12,30
AB	6,125	1	6,125	$\sigma_m^2 = \frac{21,5}{4} = 5,375$
AC	0,125	1	0,125	
BC	15,125	1	15,125	
ABC	0,125	1	0,125	

Total $S_T = 340,875$*

*Se observă că suma totală S_T rezultată prin analiza dispersională (conform tabelului 4) este identică cu valoarea S_T calculată.

Ridicînd la pătrat efectele calculate şi împărţind rezultatele cu numărul de experienţe (2^3) se obţine direct suma pătratelor folosite pentru analiza dispersională:

$$S_A = \frac{A^2}{2^3} = \frac{(1-)^2}{2^3} = 0,125;$$

$$S_B = \frac{B}{2^3} = \frac{(45)^2}{2^3} = 253,125;$$

$$S_C = \frac{C^2}{2^3} = \frac{(23)^2}{2^3} = 66,125$$

$$S_{AB} = \frac{(AB)^2}{2^3} = \frac{(-7)^2}{2^3} = 6,125;$$

$$S_{AC} = \frac{(AC)^2}{2^3} = \frac{(-1)^2}{2^3} = 0,125;$$

$$S_{BC} = \frac{(BC)^2}{2^3} = \frac{(-11)^2}{2^3} = 15,125;$$

$$S_{ABC} = \frac{1^2}{2^3} = 0,125$$

Se calculează apoi sumele parţiale: S_1 şi S_2.

S_1 rezultă prin însumarea pătratului efectelor parţiale:

$$S_1 = 70^2+79^2+86^2+89^2+72^2+80^2+ +84^2+87^2 = 52667$$

S_2 rezultă prin însumarea randamentelor la pătrat, raportată la numărul de experimente.

$$S_2 = \frac{(70+79+86+89+72+80+84+87)^2}{2^3} = 52326$$

Rezultă apoi suma totală:

$$S_T = S_1 - S_2$$

Deci, $S_T = 52667-52326 = 341$

Pe baza calculelor făcute (suma pătratelor, dispersia), se întocmeşte tabelul de analiză dispersională (tabelul 4), în care se trece: suma dispersiei, suma abaterilor, gradul de libertate, dispersia (indică în ce măsură valorile individuale se abat de la valoarea medie) şi F (raportul dispersiilor).

Din tabelul 4, se observă, că, pentru testarea semnificaţiilor statistice, s-a folosit media dispersiilor cauzate de efectele de interacţiune, adică dispersia $\sigma^2_{medie} = 5,375$, cu 4 grade de libertate.

Pe baza acestei dispersii s-au calculat valorile critice ale distribuţiei F (factorul lui Fischer), care s-au comparat cu cele găsite în tabele:

F = (grad de semnificaţie = 0,05; grade de libertate 4) = 7,71.

Comparînd $F_{calculat}$ cu $F_{teoretic}$ se observă că:

— pentru factorul A: $F_{calculat} < F_{teoretic}$

— pentru factorul B: $F_{calculat} \wedge F_{teoretic}$

— pentru factorul C: $F_{calculat} > F_{teoretic}$

Se constată, deci, că efectele principale ale factorilor B şi C sînt semnificative prin trecerea de la nivelul inferior la cel superior, în timp ce dispersiile cauzate de factorul A şi de efectele de interacţiune sînt neglijabile.

Deci, în reacţia de obţinere a distearatului de etilenglicol, randamentul reacţiei este influenţat de factorii: temperatură şi durată de reacţie.

Rezultatele obţinute prin aplicarea analizei dispersionale s-au verificat pe un număr de şarje de diester, sintetizate în următoarele condiţii:

— temperatură de lucru: 130°C;

— durata reacţiei: 5—6 h;

— catalizator 1 %

— randamentele de reacţie: 95—97%.

Concluzii

Din cele prezentate, se poate constata că experimentele factoriale de tip 2^n (în cazul de faţă 2^3) sînt în general simple şi necesită un număr mic de experienţe. Avantajul experienţelor factoriale constă în faptul că prin analiza dispersională rezultatele se pot interpreta repede şi relativ uşor, conducînd la optimizarea unor procese tehnologice.

Bibliografie

1. DRIMUŞ, I., SPILIADIS, A., STOICA, R., „Procedee fundamentale în industria organică de sinteză", Bucureşti, II, 1964, p. 230.
2. NENIŢESCU, C. D. „Chimie organică", Bucureşti, I, 1966, p. 777.
3. RALSTON, A. W. „Fatty acids and Their derivatives", J. Wiley şi alţii (editori), Inc., New York, 1948, p. 583.
4. NICOLESCU, I. V., SUCEVEANU, A. „Studii, cercetări, chimice", 4, 1959, p. 621.
5. * * * Brevet Franţa nr. 11261316, 1961.
6. SELLEBYL, W. A. „Acta Chem. Scand., 12. 1958, p. 624.
7. * * * Brevet R.F.G. nr. 961620, 1957.
8. WARTH, A. H. „The Chemistry and Technology of Waxes", 1956, p. 535—537.
9. GLÜCK, A. „Metode matematice în industria chimică", Ed. tehnică, Bucureşti, 1971.
10. POGANY, I., BANCIU, M. „Tehnică experimentală în chimia organică", Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1977, p. 545—560.

Intrat în redacţie: 27.IV.1983

CĂLIN STOICESCU

Metode de preparare a vinilpiridinelor

Vinilpiridinele (VP) sînt monomeri versatili, utilizaţi în sinteze de polimeri, cu o gamă largă de aplicaţii, datorită proprietăţilor particulare conferite de caracterul bazic al atomului de azot din nucleul piridinic ataşat la catena laterală a macromoleculei. Dintre izomerii posibili, cei mai studiaţi sînt 2-VP şi 4-VP, datorită metodei simple de preparare la scară industrială prin condensarea picolinelor respective cu formaldehida, urmată de deshidratarea carbinolilor rezultaţi [1]. Un alt monomer din seria piridinică, folosit din ce în ce mai mult, este 2-metil-5-vinilpiridina deoarece, pe lîngă faptul că are o capacitate de polimerizare marcată, conferă polimerului unele proprietăţi deosebite, mărind gama de produse cu aplicaţii specifice, şi, în plus, se prepară relativ uşor prin dehidrogenarea 2-metil-5-etilpiridinei prezentă în fracţiunea de baze piridinice [2]. Izomerul 3-VP a fost foarte puţin şi sporadic studiat, deoarece metoda sa de sinteză este laborioasă şi neeconomică, bazîndu-se tot pe reacţia de deshidratare a piridilcarbinolului respectiv, dar care la rîndul său se prepară dificil [3].

Una dintre metodele de sinteză a monomerilor vinilici, aplicată mai ales în seria heterociclică, este decarboxilarea acizilor acrilici corespunzători. În literatură nu se găsesc indicaţii referitoare la aplicarea acestui procedeu la sinteza monomerilor VP. P a u l [4] menţionează doar că aplicarea acestui procedeu de decarboxilare termică în cazul acidului β-(3-piridil)-acrilic duce la randamente neglijabile de 3-VP. Pe baza datelor obţinute în cadrul studiului cinetic de decarboxilare a acizilor β-piridilacrilici izomeri [5] în soluţie de chinolină şi în prezenţă de cupru metalic drept catalizator, s-a pus la punct un procedeu de laborator destul de convenabil de obţinere a VP. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Chim. CĂLIN STOICESCU, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice-Bucureşti

Tabelul 1

SINTEZA VP PRIN DECARBOXILAREA ACIZILOR β-PIRIDILACRILICI

Produs	Timp de reacţie, h	Randament, %	T.f. °C/mm Hg	n_D^{25}
2-VP	1,5	65,7	59— 61/23	1,5440
3-VP	2	73,3	82— 86/23	1,5530
4-VP	4	97,0	105—110/23	1,5589

Dacă pentru prepararea 2-VP şi 4-VP, care sînt produse comerciale, metoda descrisă nu prezintă avantaje deosebite, ea este în schimb mult mai eficientă pentru sinteza 3-VP decît metodele existente în prezent şi poate fi aplicată şi la sinteza altor monomeri din această clasă.

Modul general de lucru

Într-un balon prevăzut cu agitator, refrigerent de aer, tub de admisie pentru azot, se introduc 10 g (67 mmoli) acid *β* -piridilacrilic în 50 ml chinolină, 1 g cupru metalic şi 1 g hidrochinonă sau *β* -fenilnaftilamină. Amestecul se încălzeşte sub agitare la reflux în atmosferă de azot timpul menţionat în tabel. După răcire, se filtrează şi se distilă la vid sub azot în prezenţa unei noi cantităţi de inhibitor de polimerizare. Randamentele şi constantele produselor obţinute sînt indicate în tabelul 1.

Bibliografie

1. DIMOND, H. L., FLECKENSTEIN, L. J. şi SCHRADER, M. O., Brevet S.U.A. 2848456, 1958.
2. BURROWS, L. A. şi KALB, G. H., Brevet S.U.A. 2677688, 1954.
3. IDDLES, H. A., LANG, E. H. şi GREGG, D. C., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1937, p. 1945.
4. PAUL, R. şi TCHELITCHEFF, S., Bull. Soc. chim. Fr., **1947**, p. 453.
5. STOICESCU, C., Rev. Roum. Chim. 28, 1983, p. 147

Intrat în redacţie: 29.XI.1982

din ţările socialiste

În actualul plan cincinal, industria de medicamente a Uniunii Sovietice va cunoaşte o amplă dezvoltare. Astfel, producţia de medicamente de sinteză fină va creşte, cu 40—41%, numărul de substanţe medicamentoase noi fiind de minimum 50 de produse (cardiotonice citostatice, neuroleptice etc). Producţia de antibiotice şi de înlocuitori de plasmă va spori, în actualul cincinal, cu 45—46%, din care cea de antibiotice de semisinteză, de 2,4 ori. În această perioadă, se vor introduce în fabricaţie 20 noi antibiotice şi preparate enzimatice. Producţia de vitamine va creşte, în aceeaşi perioadă, cu 40—41%. În ceea ce priveşte dezvoltarea industriei de condiţionare a medicamentelor, trebuie menţionat că, pînă în anul 1985, producţia de fiole va ajunge la 1 300 mil. buc./an, iar cea de comprimate şi alte forme galenice, la 1 600—1 800 mil. ambalaje/an.

În paralel cu creşterea producţiei şi diversificarea acesteia, se prevede, în aceeaşi perioadă, o dublare a volumului de cercetare. Noile capacităţi de producţie vor fi dotate cu aparatură modernă, pentru preparare şi control, care să asigure noilor produse un înalt nivel calitativ.

Chem. Tech., 2/1983.

M.L.

noutăți pe meridiane

•conjunctură economică

Criza economică și activitatea de engineering din țările capitaliste

Unul din multiplele efecte ale crizei economice din țările capitaliste este și procesul de stagnare a investițiilor, marile companii restrîngîndu-și activitatea în acest domeniu. Astfel compania vest-europeană BASF a anunțat că, în anul 1983, fondurile alocate investițiilor vor atinge 1,8 mrd. mărci, față de 2,04 mrd. mărci cheltuite în acest scop, în anul 1982, iar compania de engineering Lummus a anunțat, încă de la începutul anului, că a redus, la filiala sa din Olanda, numărul salariaților, de la 1 100 la 900, ca urmare a reducerii comenzilor de instalații din sectorul petrochimic, sperînd ca prin această măsură să nu înregistreze pierderi în anul 1983. O altă companie multinațională de engineering Foster Wheeler a anunțat, de asemenea, încă de la începutul anului o reducere cu 90 de salariați a filialei din Anglia, iar compania Dow nu poate garanta prin comenzi activitatea celor 300 de ingineri de la filiala sa din Olanda.

Acestea sînt numai cîteva din numeroasele exemple care abundă în revistele de specialitate, din ultimele luni.

De altfel, efectele unei lipse de comenzi la societățile de engineering care asigură atît activitatea de proiectare cît și cea de construcții-montaj s-au făcut resimțite încă din 1982, cînd au avut loc atît în S.U.A. cît și în Olanda colocvii pe această temă, menite să stabilească noi soluții pentru ieșirea din impasul creat.

Într-unul din referatele prezentate, în 1982 la Haga la un astfel de colocviu, se arată, cît se poate de clar, că activitatea de engineering din industria chimică și de prelucrare a țițeiului trece printr-o perioadă deosebit de dificilă datorită atît crizei economice mondiale cît și unor particularități specifice acestei ramuri ca: excedentul de capacități de producție în prelucrarea țițeiului și în petrochimie, în industria polimerilor, în industria de îngrășăminte, incertitudinile create de fluctuația prețului țițeiului și a altor materii prime care au dus, în mod inerent, la modificarea programelor de chimizare a cărbunilor, durata relativ mare de realizare a unor obiective din aceste ramuri, care, în condițiile actuale ale unor dobînzi ridicate asupra creditelor folosite, duce la o creștere a costurilor de producție, ce micșorează eficiența produselor și riscul asigurării unor piețe de desfacere.

Aceste aspecte se prezintă cel mai acut în țările vest-europene, unde atît industria de prelucrare a țițeiului cît și industria chimică sînt amenințate de o puternică concurență din partea țărilor în curs de dezvoltare, bogate în zăcăminte de țiței, gaze naturale, sulf, fosfați și alte materii prime și care, în ultimii ani, și-au creat mari capacități de producție, în vederea exportului.

Pornind de la situația existentă, se pune problema ce activitate vor avea în viitorul apropiat companiile de enginering din țările capitaliste dezvoltate și, în special, din vestul Europei, în propriile lor țări.

O analiză mai atentă, duce la concluzia că activitatea acestora se va restrînge, în continuare, limitîndu-se, în principal, la următoarele categorii de lucrări:

— modificări ale instalațiilor existente, în vederea reducerii consumurilor energetice și de materii prime;

— completări ale instalațiilor existente, pe linia prelucrării și valorificării deșeurilor, atît în vederea îmbunătățirii condițiilor de protecție a mediului înconjurător, cît și în vederea reducerii costurilor de fabricație, prin recuperarea căldurii si recuperarea subproduselor;

— înlocuiri de utilaje costisitoare, ajunse în funcționare la limita de uzură, cu altele noi, confecționate din materiale mai ieftine sau care să asigure o eficiență sporită;

— înlocuiri de instalații, în cazul în care procedeele existente prezintă consumuri energetice mari sau sînt poluante. Un exemplu de acest gen, în care necesitatea înlocuirii instalațiilor este generată de ambele cauze, îl constituie electroliza soluțiilor de clorură de sodiu. În acest sector, atît celulele cu catod de mercur cît și cele cu diafragmă, au devenit, în ultimul timp, atît necompetitive cît și foarte poluante, în comparație cu celulele cu membrană, așa încît se întrevede că, în scurt timp, cele două tipuri de celule, devenite tradiționale, vor fi înlocuite pe plan mondial cu noile celule cu membrană. Un alt exemplu de modificare de instalații, în vederea reducerii consumurilor energetice, și chiar a îmbunătățirii calității produselor, îl constituie trecerea actualelor instalații de polietilenă la fabricarea polietilenei liniare de joasă densitate. Tot din categoria instalațiilor ce trebuie modificate pentru reducerea consumurilor energetice, fac parte și instalațiile pentru fabricarea stirenului și a polistirenului.

În paralel, se întrevede și o activitate de reîntinerire a vechilor rafinării de țiței, prin construirea de noi instalații pe platformele existente, pentru a obține, din aceeași cantitate de materii prime supusă prelucrării, cantități mai mari de monomeri și de fracțiuni ușoare, precum și de produse noi, ce au devenit indispensabile prevenirii poluării mediului înconjurător, cum este, de exemplu, metilterțiarbutileterul, ca antidetonant, în locul tetraetilplumbului.

Oricum, în locul gigantelor construcții de pînă acum, companiile de engineering, dacă vor să supraviețuiască, trebuie să se preocupe de lucruri, considerate în trecut minore, cu efecte economice certe, ca înlocuiri de conducte sau de izolație ale acestora, redimensionări de utilaje, modernizări de aparatură de control etc., menite să reducă costurile de fabricație. Instalațiile gigant, pentru platforme industriale noi sau megaproiecte, cum sînt denumite documentațiile necesare realizării acestora, cu un volum de investiții de peste un miliard de dolari fiecare, și care necesită între 1 și 3 mil. ore de proiectare, se întrevăd a se realiza într-un număr foarte redus în viitorul apropiat, atît în Europa de Vest cît și în S.U.A. și Japonia. Unii experți, mai optimiști, susțin că este posibilă realizarea de astfel de proiecte în sud-estul Asiei, în Egipt și în Nigeria.

Aceste tendințe constituie, de fapt, o reprofilare importantă a activității de engineering, mai ales pentru firmele vest-europene, care erau specializate, în cele mai multe cazuri, pe o singură tehnologie sau pe un număr foarte restrîns de tehnologii. În noua conjunctură, ele vor trebui să colaboreze cu specialiștii din uzine, pentru a putea moderniza o platformă întreagă sau să colaboreze între ele pentru un megaproiect, în care să-și asume responsabilități și riscuri noi, fapt ce implică o reorganizare totală a activității acestora. Și aceasta, cu atît mai mult cu cît anunțurile de vînzare ale unor instalații complete, recent construite, sînt din ce în ce mai numeroase în revistele de specialitate.

Unii specialiști apreciază, totuși, că nu va trece prea mult timp pînă cînd vor apare noi megaproiecte în domeniul chimizării cărbunilor, a nisipurilor bituminoase și chiar a chimizării subterane a lignitului, în zăcămintele de mare adîncime, prin întreprinderi chimico-miniere de mari dimensiuni și aceasta, în paralel cu apariția unor tehnologii chimice noi, cu eficiență sporită, care vor implica instalații mai compacte, confecționate din materiale noi, mai ieftine.

Alții, și mai optimiști, susțin că restricțiile impuse de conservarea mediului înconjurător și care constituie în prezent o

frînă pentru aplicarea unor tehnologii noi, foarte poluante vor duce la realizarea acestora în instalații amplasate în spațiul extraterestru, încă înainte de sfîrșitul acestui secol. Pe această cale, susțin aceștia, se vor realiza materiale noi, ce nu se pot produce pe Terra, cum ar fi culturile de cristale, sticle și produse ceramice rezistente la temperaturi foarte înalte, unele medicamente etc. Pentru realizarea unor instalații chimice spațiale, la care se întrevede o strînsă colaborare între companiile de construcții aerospațiale și cele de inginerie chimică, se apreciază că se vor folosi tehnici noi de calcul și materiale de execuție noi, care vor modifica, oricum, optica actuală a proiectanților de instalații și utilaje chimice. La acestea trebuie adăugate și necesitățile de perfecționare a sistemelor electronice de control, astfel că, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, noile tehnologii să poată fi dirijate de la distanță și să nu existe probleme în legătură cu întreținerea instalațiilor.

Odată cu aceste perfecționări, se vor introduce noi tehnologii și în industria constructoare de mașini și utilaje, menite să permită obținerea acestora la costuri substanțial mai reduse decît actualele tehnologii, care, în principiu, au rămas nemodificate de o jumătate de secol.

O adevărată revoluție este așteptată și în activitatea de proiectare propriu-zisă, unde modelele electronice ale instalațiilor vor fi transformate, cu ajutorul holografiei în imagini tridimensionale și unde, un sistem de calcul integrat va permite dimensionarea, proiectarea, desenarea, estimarea costului, elaborarea montajului și, într-un cuvînt, obținerea tuturor datelor necesare construirii și montării întregii instalații.

Din această succintă descriere de situații existente și previzibile, rezultă, în mod evident, că activitatea de engineering este supusă, în prezent, și va fi și în continuare, unor transformări substanțiale, atît în concepție, cît și în organizare, singurele companii care vor supraviețui acestor noi schimbări urmînd a fi acelea care vor asimila progresele cu prudență și eficiență.

ENC, 1065 66/83 Hydroc. Proc., 12/82

O conjunctură nefavorabilă pentru industria de îngrășăminte

Scăderea continuă a prețurilor îngrășămintelor chimice în țările capitaliste, ca urmare a reducerii consumului, a dus încă din anul trecut, la închiderea a numeroase instalații, atît în S.U.A., Canada și Japonia, cît și în țările vest-europene, iar instalațiile menținute în funcțiune nu sînt utilizate la capacitatea nominală, așa încît activitatea acestora se realizează cu pierderi.

Starea de alertă, ce s-a creat în majoritatea țărilor capitaliste industrializate, în aceste condiții, a generat ample studii cu privire la tendința de dezvoltare a industriei de îngrășăminte, pe plan mondial. Printre acestea, figurează și un studiu de prognoză, privind evoluția producției și a consumului de îngrășăminte, pe plan mondial, întocmit de Departamentul agriculturii din S.U.A. O primă și poate cea mai importantă concluzie, ce se desprinde din acest studiu, este aceea că actuala capacitate mondială de producție a instalațiilor existente pentru producerea îngrășămintelor chimice este suficientă pentru a acoperi nevoile omenirii, la posibilitățile actuale de achiziție a acestora, pînă, cel mai devreme, în anul 1986/1987. Pentru anul 1982/1983, consumul mondial de îngrășăminte se apreciază că marchează o ușoară creștere, în comparație cu anul 1981/1982, atingînd circa 117 mil. t elemente nutritive. Cu toate acestea, în S.U.A., consumul de îngrășăminte chimice, în anul 1982/1983, se estimează că a marcat o ușoară scădere, de 3—5%, în comparație cu anul 1981/1982, datorită dificultăților financiare prin care trec agricultorii, ca urmare a scăderii prețurilor produselor agricole. Pentru a face față acestei conjuncturi, prețurile îngrășămintelor chimice au scăzut în S.U.A., în primăvara acestui an, cu 1—2%.

În această perioadă, instalațiile de amoniac din S.U.A., funcționează la 75% din capacitatea nominală, iar cele de acid fosforic nu depășesc de asemenea, același indice de utilizare. În ceea ce privește indicele de utilizare al instalațiilor de îngrășăminte potasice, acesta a atins 75%, în S.U.A., și 60%, în Canada.

Această conjunctură a generat, în mod inerent, și o scădere a prețurilor de livrare a rocilor fosfatice. Această acțiune care a început încă din anul 1982, a continuat în anul 1983, ca urmare a creșterii, pe de o parte a capacităților de extracție, și, pe de altă parte, a scăderii consumului acestora. Astfel, în țările vest-europene, se apreciază că, în anul acesta, consumul de roci fosfatice va fi mai redus cu 10—15%, decît în anul 1982.

Disproporția dintre capacitățile de extracție a rocilor fosfatice și consum s-a adîncit, în ultimul timp, ca urmare a deschiderii de noi cariere, în anii 1981 și 1982, iar, în anul acesta, noile proiecte de extindere a capacităților de extracție au fost abandonate. Unii experți apreciază că balanța dintre producție și consum se va echilibra abia spre sfîrșitul acestui deceniu.

Pe piața vest-europeană, în anul 1982, consumatorii importanți de roci fosfatice au plătit tona de fosfați marocani cu 70—71 BPL, cu 41—45 $, în condiții f.o.b., ceea ce revine la un preț de 49 $/t c&f. Tona de fosfați, achiziționați din S.U.A., a revenit la 35 $ f.o.b., pentru un produs de 70—72 BPL, ceea ce revine la un preț c&f de 48 $/t.

În anul acesta, aceleași produse se pot achiziționa cu un preț mai redus cu 8—9 $/t. La această reducere, a contribuit și reducerea tarifelor de transport maritim.

Conform unui studiu de prognoză întocmit de o companie britanică de consulting, evoluția capacităților de producție și a consumului mondial de roci fosfatice pînă la sfîrșitul acestui deceniu, exprimată în milioane tone și distribuită pe continente, va fi următoarea:

	1981		1985		1990	
	Prod.	Cons.	Prod.	Cons.	Prod.	Cons.
Europa	28,7	54,1	32,0	63,2	37,3	71,2
Africa	43,8	10,1	50,5	14,7	64,3	18,7
America de Nord și America de Sud	65,3	42,7	76,4	51,3	79,9	55,4
Asia și Oceania	28,7	23,7	37,4	36,0	44,5	44,8
Total mondial	166,5	130,7	196,3	165,2	226,5	190,1
P205 total mondial	53,4	41,7	62,7	52,7	72,1	60,5

Din examinarea acestui tabel, rezultă că excedentul creat între capacitatea de extracție a rocilor fosfatice și consumul acestora, care, pe plan mondial, a atins circa 36 mil. t, în anul 1981, se va menține la același nivel și la sfîrșitul actualului deceniu, situație care va crea, în continuare, presiuni asupra prețurilor de livrare ale acestora.

(ECN 1065/83). M.L.

Evoluția producției mondiale de fibre chimice

În anul 1981, producția mondială de fire și fibre chimice a crescut cu 3,2%, în comparație cu anul 1980, atingînd 14 741 mii tone, așa cum rezultă din tabelul 1. Indicele de creștere realizat se înscrie în indicele mediu anual realizat în producția mondială de fire și fibre chimice, din perioada 1973—1981, care a fost de circa 3%, față de 10%, cît a fost în perioada 1960—1973.

Din evoluția producției de fibre chimice pe plan mondial, în ultimii zece ani, se constată o scădere continuă a ponderii

producţiei ţărilor capitaliste, ca urmare a creării de capacităţi noi de producţie, în ţările socialiste. Astfel, dacă din producţia mondială de fire şi fibre chimice a anului 1973, 74,9% a fost realizată în ţările capitaliste, în anul 1977, cu toată creşterea producţiei, ponderea producţiei din ţările capitaliste a scăzut la 65,3%, pentru a atinge 59,4%, în anul 1981.

Din întreaga producţie mondială de fire şi fibre chimice, producţia de fire şi fibre celulozice a reprezentat, în anul 1981, 24%, restul de 76% fiind reprezentată de firele şi fibrele sintetice. Producţia mondială de fire şi fibre celulozice a fost, în anul 1981, la nivelul anului 1980, neînregistrîndu-se nici o creştere. De aceea, indicele de creştere de producţie de fire şi fibre chimice a fost realizat numai pe seama creşterii producţiei de fire sintetice, cu 4%, şi de fibre sintetice, cu 3%.

În ţările vest-europene, producţia de fibre chimice a crescut, în anul 1981, cu 3,5%, din care cea a fibrelor sintetice cu 6,2%, iar în S.U.A., producţia de fibre chimice a crescut cu numai 1%, din care cea de fibre sintetice, cu 1,4%.

Evoluţia producţiei mondiale de fire şi fibre chimice este indicată în tabelul 1 în mii tone:

Tabelul 1

	1975	1979	1980	1981
Total mondial din care:	10 671	14 544	14 284	14 741
fire sintetice	3 671	5 855	5 863	6 184
fibre sintetice	3 790	5 013	4 840	4 962
fire celulozice	2 068	2 502	2 419	2 445
fibre celulozice	1 142	1 174	1 162	1 150

Evoluţia producţiei de fire şi fibre chimice în principalele ţări capitaliste în mii tone, în aceeaşi perioadă este indicată în tabelul 2.

Tabelul 2

	1975	1979	1980	1981
Total mondial din care:	10 671	14 544	14 284	14 741
S.U.A. din care:	2 983	4 180	3 898	3 935
fire şi fibre sintetice	2 513	3 593	3 348	3 395
Europa de Vest din care:	2 611	3 268	2 953	3 055
fire şi fibre sintetice	1 850	2 391	2 151	2 285
Japonia din care:	1 485	1 829	1 811	1 771
fire şi fibre sintetice	1 044	1 389	1 379	1 341

Structura producţiei mondiale de fire şi fibre sintetice, în procente din producţia totală, este următoarea:

Tabelul 3

	1975	1979	1980	1981
Fire şi fibre poliesterice	45	47	48	49
Fire şi fibre poliamidice	33	30	29	26
Fire şi fibre poliacriloni-trilice	19	19	19	19
Alte fire şi fibre sintetice	3	4	4	4

Din acest ultim tabel, rezultă că, în ultimii ani, în producţia mondială de fire şi fibre sintetice, ponderea celor poliesterice creşte continuu, în dauna celor poliamidice, în prezent putîndu-se afirma că ele reprezintă, datorită calităţilor lor (putîndu-se asocia atît cu lîna şi cu bumbacul), circa jumătate din producţia mondială de fibre sintetice. Ponderea fibrelor acrilice s-a menţinut practic constantă, în ultimii ani.

Chem. Tech., 2/83 M.L.

Evoluţia producţiei de îngrăşăminte chimice în ţările socialiste est-europene

Dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte chimice, în ţările socialiste din Europa de Răsărit, se bazează pe un amplu program de dezvoltare a agriculturii acestor ţări, care prevede, alături de dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte şi antidăunători, dezvoltarea mecanizării agriculturii, folosirea de soiuri superioare, irigaţii, desecări etc.

Ca urmare, producţia de îngrăşăminte chimice a acestor ţări a evoluat, în perioada 1960—1980, în mod spectaculos, aşa cum rezultă din tabelul 1, în care producţia este exprimată în mii tone substanţă activă.

Producţia totală a ţărilor socialiste est-europene a atins, la nivelul anului 1980, 37,1 mil. t elemente nutritive, fapt ce a dus la creşterea ponderii producţiei acestora în producţia mondială de îngrăşăminte, de la 29%, în anul 1970, la 31% în anul 1980.

În ultimul deceniu, 1970—1980, producţia de îngrăşăminte chimice a crescut cu 89%, în Uniunea Sovietică, cu 37%, în Polonia, cu 81%, în Cehoslovacia, cu 50%, în Bulgaria, cu 46%, în R.D. Germană şi cu 102%, în Ungaria, cele mai mari dinamici de creştere cunoscînd îngrăşămintele cu azot şi cele potasice.

Tabelul 1

	1960	1970	1975	1980
Total îngrăşăminte				
Bulgaria	125	434	626	653
Ungaria	102	518	704	1 045
R. D. Germania	2 166	3 245	3 984	4 735
Polonia	477	1 629	2 581	2 238
U.R.S.S.	3 281	13 099	21 998	24 767
Cehoslovacia	293	681	1 059	1 233
Îngrăşăminte cu azot				
Bulgaria	84	287	380	436
Ungaria	57	350	436	649
R. D. Germană	334	395	530	943
Polonia	270	1 030	1 533	1 290
U.R.S.S.	1 003	5 423	8 535	10 241
Cehoslovacia	140	324	466	611
Îngrăşăminte fosfatice				
Bulgaria	41	147	246	217
Ungaria	45	167	206	257
R. D. Germană	166	430	427	370
Polonia	207	599	929	843
U.R.S.S.	1 192	3 585	5 511	6 455
Cehoslovacia	147	295	425	412
Îngrăşăminte potasice				
Ungaria	—	—	63	139
R. D. Germană	1 666	2 420	3 019	3 422
Polonia	—	—	119	105
U.R.S.S.	1 084	4 087	7 944	8 064
Cehoslovacia	6	62	168	203

Producţia de îngrăşăminte potasice a ţărilor socialiste est-europene a crescut, de la 6 573 mii t, în anul 1970, la 11 988 mii t, în 1980, respectiv, cu o medie anuală de 6,2%. În Uniunea Sovietică această producţie a crescut, cu 97%, în perioada menţionată, ca urmare a punerii în funcţiune a marilor combinate de fabricarea îngrăşămintelor potasice, din Ural şi Beresniki. În R. D. Germană, producţia de îngrăşăminte potasice a crescut, cu 41%, de asemenea, prin realizarea unor noi capacităţi de producţie, în paralel cu extinderea celor existente, aşa încît Uniunea Sovietică şi R. D. Germană au devenit principalele producătoare de îngrăşăminte potasice dintre ţările socialiste.

În ceea ce priveşte producţia de îngrăşăminte cu azot, aceasta a crescut, în perioada 1970—1980, pe ansamblul ţărilor socialiste est-europene, cu un indice mediu anual de 6,5%, atingînd 15 884 mii t, dezvoltarea făcîndu-se, în principal, pe gaze naturale. În perioada 1970—1980, producţia de îngrăşăminte cu azot a crescut cu 50%, în Bulgaria, cu 85%, în Ungaria cu 25%, în Polonia, cu 139%, în R.D. Germană, cu 89%, în Uniunea Sovietică şi cu 90%, în Cehoslovacia.

Producţia de îngrăşăminte fosfatice a ţărilor socialiste est-europene a crescut, în aceeaşi perioadă, cu o medie anuală de 4,8% atingînd, în anul 1980, 8,7 mil. t. Pe ţări, ea a crescut, în decursul celor 10 ani, cu 48%, în Bulgaria, cu 54%, în Ungaria, cu 50%, în Polonia, cu 80%, în Uniunea Sovietică şi cu 40%, în Cehoslovacia.

În paralel cu creşterea producţiei de îngrăşăminte chimice, a crescut şi consumul acestora, aşa cum rezultă din tabelul 1, în care se indică consumul de îngrăşăminte, exprimat în substanţă activă, pe hectarul de teren arabil:

Tabelul 1

	1960	1970	1975	1980
Bulgaria	28	106	114	134
Ungaria	24	122	224	211
R. D. Germania	148	244	290	261
Polonia	36	124	182	193
U.R.S.S.	5	19	32	34
Cehoslovacia	70	174	231	254

Pe ansamblul ţărilor socialiste est-europene, consumul de îngrăşăminte chimice a crescut, în perioada 1970—1980, cu un indice mediu anual de 5,2%, atingînd la sfîrşitul acestei perioade un consum total de 29,3 mil. t substanţă activă. Indicele mediu anual de creştere, în această perioadă, a fost de 8%, la îngrăşămintele cu azot, de 5,6%, la îngrăşămintele fosfatice, şi de 4,8%, la cele potasice.

În actualul plan cincinal, în toate programele de dezvoltare a economiei ţărilor socialiste sînt prevăzute, de asemenea, noi dinamici de creştere a producţiei şi a consumului de îngrăşăminte chimice. Astfel, în Uniunea Sovietică producţia de îngrăşăminte chimice se prevede a creşte cu 41%, în anul 1985, şi, respectiv, cu 60—70%, în 1990, în comparaţie cu anul 1980, astfel ca să atingă 36—37 mil. t substanţă activă, situaţie în care, indicele mediu anual de creştere a producţiei va fi de 7,6—8,3%, în actualul cincinal. În paralel cu creşterea cantitativă a producţiei, se va trece şi la importante modificări calitative, în sensul creşterii producţiei de îngrăşăminte complexe şi mixte. Planuri de dezvoltare similare sînt prevăzute şi în celelalte ţări socialiste.

Chem. Tech., 2/83 M.I.

• tehnico-ştiinţifice

Noutăţi în biotehnologie

Guvernul francez a elaborat un program pe trei ani, pentru introducerea treptată a metanolului şi alcoolului etilic ca adaos la benzine, astfel ca, la nivelul anului 1990, 5% din consumul total de benzină auto al acelui an, respectiv, un milion de tone să fie înlocuit cu produse de biosinteză, reducînd astfel, parţial, dependenţa transporturilor rutiere de ţiţei. Pe această linie, companiile de prelucrare a ţiţeiului au fost autorizate ca încă din acest an să producă benzină auto cu un adaos de 3% metanol şi 2% un solvent compatibil, sau cu un adaos de 5% alcool etilic şi 2% solvent compatibil.

Acest program urmăreşte, de asemenea, perfecţionarea procedeelor actuale de obţinere a alcoolului etilic prin biosinteză, în condiţii eficiente din punct de vedere economic, astfel ca, pînă la sfîrşitul secolului, ponderea acestuia în consumul total de benzină să atingă 25%. Cercetările efectuate în Franţa, în ultimii ani, cu circa 1 000 de autoturisme, ce au parcurs peste 10 mil. km, au demonstrat că înlocuirea benzinei cu alcooli, în proporţie de pînă la 10%, nu implică modificări constructive la automobile. Solventul cel mai potrivit pentru introducerea metanolului sau a etanolului în benzină s-a dovedit a fi un amestec de acetonă-butanol şi etanol, obţinut prin fermentaţia sfeclei de zahăr.

În cea de-a doua etapă de extindere a utilizării alcoolilor ca adaos la benzine, respectiv după anul 1990, se preconizează lansarea pe piaţă a unor combustibili, cu pînă la 90% înlocuitori, care vor fi livraţi publicului prin staţii de pompare diferite. Vehiculele ce vor folosi acest nou combustibil vor suferi modificări constructive care, în prezent, sînt în curs de experimentare. Desigur că evoluţia acestei tendinţe este condiţionată de raportul dintre preţurile ţiţeiului şi,

respectiv, al benzinei, pe de o parte, şi preţurile alcoolilor obţinuţi prin biosinteză, pe de altă parte, pentru moment ministrul francez al energiei fiind de părere că metanolul este destul de competitiv ca înlocuitor parţial, imediat al benzinei.

Acest amplu program de reorientare în industria combustibililor lichizi a generat un program corespunzător de cercetare în industria chimică franceză. În cadrul acestuia, se prevăd a se construi mai multe instalaţii pilot, pentru testarea în paralel a mai multor tehnologii. Printre acestea figurează şi o instalaţie de gazeificare a lemnului în pat fluidizat, cu o capacitate de producţie de 30 t/zi metanol, ce se construieşte de către compania Rhône-Poulenc, pe baza tehnologiei pusă la punct de Creusot-Loire. Dacă instalaţia pilot, ce va fi pusă în funcţiune la sfîrşitul anului viitor, va confirma ipotezele iniţiale, se preconizează trecerea la o instalaţie industrială, cu o capacitate de producţie de 500 t/zi metanol.

Alte studii de fezabilitate prevăd construirea unei instalaţii de gazeificare a cărbunilor, în Lorena, avînd o capacitate de prelucrare de un milion de tone pe an. Gazul de sinteză ce se va produce va fi integral transformat în metanol, care va fi utilizat atît ca înlocuitor al benzinei, cît şi ca materie primă, în industria chimică.

Alte două instalaţii pilot, ce se prevăd a fi construite, vor fi axate pe perfecţionarea tehnologiilor de biosinteză, pentru obţinerea amestecului de acetonă-butanol-etanol. Una din instalaţiile ce se vor construi la Soustons, în sud-vestul Franţei, va experimenta obţinerea acestui solvent din paie, tulpini de porumb şi alte deşeuri celulozice, iar cealaltă instalaţie, care se amplasează la Attin, în nordul Franţei, va cerceta obţinerea solventului din sfecla de zahăr, la un nivel de 10 t/zi.

Guvernul francez intenţionează, de asemenea, să-şi reducă independenţa faţă de ţiţei şi pe linia motorinei, încurajînd cercetările axate pe folosirea uleiurilor vegetale, ca înlocuitori de motorină. Pentru realizarea acestui amplu program de înlocuire a hidrocarburilor din ţiţei cu produse de origine vegetală, guvernul a înfiinţat un comitet consultativ, alcătuit din oameni de ştiinţă, reprezentanţi ai industriei, ai agriculturii şi ai consumatorilor.

În S.U.A., unde producţia de gasohol (90% benzină neetilată şi 10% etanol), a început în urmă cu doi ani, în anul 1982, consumul a atins 2,2% din consumul total de benzină (100,7 mrd. gal.), gazoholul fiind mai ieftin cu 0,04 $/gal, faţă de benzină.

Pentru extinderea producţiei de etanol din cereale, în statul Carolina de Nord, se construieşte o fabrică de etanol, cu o producţie de 50 mil. gal/an. O altă instalaţie, de 10 mil.gal/an, se construieşte în Kansas. Oricum, deşi ponderea benzinei cu înlocuitori este încă mică în consumul total de benzină, aceasta a început să se introducă pe piaţă.

În Japonia, biotehnologia se dezvoltă rapid, mai ales pe linia producţiei de aminoacizi, enzime, interferon şi medicamente. Compania japoneză Ajinomoto dezvoltă producţia de aminoacizi, ca urmare a utilizării acidului glutamic în tratamentul ulcerului stomacal şi a acidului alginic în tratamentul afecţiunilor hepatice. De un deosebit interes se bucură alţi doi aminoacizi şi anume acidul aspartic şi fenilalamina, din care se produce aspartamul, noul înlocuitor al zaharinei.

În ultimii cinci ani, în S.U.A., zaharina a fost foarte controversată datorită faptului că a prezentat proprietăţi cancerigene, cînd a fost administrată, în doze mari, la şoareci. Ciclamatul, care a apărut mai tîrziu, a prezentat, de asemenea proprietăţi cancerigene. Cel de-al treilea agent de îndulcire şi anume aspartamul, descoperit în anul 1965, a fost autorizat în S.U.A., în anul 1974, şi retras cu un an mai tîrziu, şi abia după noi teste, mult mai extinse, a fost autorizat, în luna iulie 1981. În martie 1982, el a fost autorizat şi în Anglia, şi, în prezent, este folosit, ca principal agent de îndulcire, şi în Canada, Irlanda şi în alte ţări vest-europene. Întrucît industria de biosinteză japoneză întrevede o foarte largă utilizare a aspartamului, ea îşi creează noi capacităţi de producţie, pentru fabricarea celor doi aminoacizi. De altfel, această tendinţă se observă şi în S.U.A., şi în alte ţări vest-europene. Compania Meiji Seika, cea mai mare companie japoneză producătoare de antibiotice, a pus în funcţiune o instalaţie de fabricare a beta-interferonului, care produce 20 trilioane unităţi lunar, din care, o mare parte se prevede a fi exportată în S.U.A., şi Europa. Această companie colaborează cu compania britanică Searle, pentru obţinerea unor altor tipuri de interferoni, şi cu compania Mitsubitshi Rayon, pentru obţinerea unei piei artificiale necesare grejării arsurilor, pe bază de colagen animal. Noul produs este în curs de avizare de către Ministerul sănătăţii din Japonia, după ce a fost larg experimentat, grefările efectuate cu doi ani în urmă comportîndu-se foarte bine.

Compania daneză Novo Industri, o mare producătoare de enzime, îşi extinde atît în Danemarca cît şi în filiala din S.U.A., producţia de enzime, atît pentru detergenţi, cît şi pentru industria alimentară şi a medicamentelor. Insulina semisintetică Novo, care este, de fapt, identică ca structură cu insulina umană, a fost, în ultimul timp, acceptată în majoritatea ţărilor.

Spre deosebire de compania Meiji Seika, care obţine interferonul cu ajutorul acidului dezoxiribonucleic, prin mutaţii genetice, alte două mari companii japoneze, şi anume Toray Industries şi Hayashibara Biochemical Laboratories, îşi dezvoltă producţia de interferon, prin procedeele convenţionale de culturi de celule. Prima companie produce interferonul prin cultura celulelor umane pe hamsteri, folosind în acest scop circa 10 000 animale. În paralel, această companie obţine ca subprodus (la o producţie de interferon de 600 mrd. unităţi/an) 50—60 mrd. unităţi de aşa-numitul factor de distrugere a cancerului (CBF) care este, de asemenea, un produs valoros.

Companiile de bioinginerie nord-americane îşi extind cercetările şi producţia atît pe linia alfa şi beta interferonului şi a insulinei umane, cît şi pe linia producerii de anticorpi monoclonali, destinaţi diagnosticării unor maladii respiratorii, hepatice etc. În acest domeniu, s-au înfiinţat numeroase noi întreprinderi şi laboratoare de cercetări şi s-au extins cele existente, biotehnologia fiind, în prezent, subramura cea mai activă din industria chimică, ea cunoscînd cel mai susţinut ritm de creştere anual al producţiei, al volumului de cercetări şi al valorii de investiţii, şi se apreciază că acest ritm va fi şi mai accelerat în anii care urmează, un singur exemplu în acest sens fiind suficient. Astfel producţia de fenil-alamină, din S.U.A., care a atins, în anul 1982, o valoare de 2,5 mil. $, se apreciază că va depăşi, în anul 1987, 77 mil. $. În criza economică mondială, în care stagnarea este fenomenul dominant, dezvoltarea industriei de biosinteză pare surprinzătoare, dar, la o analiză mai atentă, ea este pe deplin justificată mai ales de criza energetică, care a împins omenirea pe linia valorificării indirecte a energiei solare, prin intermediul biomasei. De altfel, dintre toate ramurile şi subramurile industriale, industria de biosinteză prezintă şi cea mai variată gamă de produse, de la combustibili la medicamente antiinfecţioase, şi de la hormoni de creştere la biostimulatori pentru animale şi plante şi la enzime. Atracţia capitalurilor pentru această nouă subramură industrială este atît de mare în ţările industrializate, încît în S.U.A., de exemplu, o firmă aerospaţială, Martin Marietta, a investit recent sume destul de importante în trei companii diferite de bioinginerie iar o altă companie, de data aceasta de specialitate, şi anume, compania Halcon încearcă să convingă ţările subdezvoltate, lipsite de zăcăminte de ţiţei, dar care deţin mari cantităţi de biomasă naturală, să treacă la fabricarea etilenei, prin deshidrarea etanolului obţinut prin fermentaţie.

După părerea companiei menţionate, fabricarea etilenei prin dehidrogenarea catalitică a etanolului prezintă, pentru ţările în curs de dezvoltare, care dispun de suficientă biomasă, o serie de avantaje importante ca: folosirea unei tehnologii şi a unei instalaţii simple în comparaţie cu instalaţiile de piroliză convenţionale şi relativ uşor de operat, posibilitatea realizării unei producţii mici, care să fie utilizată pe plan local, lipsa de subproduse, care să necesite prelucrări, neapariţia unor agenţi poluanţi din proces etc.

Catalizatorul de dehidrogenare a etanolului utilizat, denumit Syndol, a fost lansat pe piaţă, în anul 1980, şi folosit cu succes, în reactoare de dehidrogenare

izoterme sau adiabatice, în instalații cu capacități de 10 000—50 000 t/an etilenă, atît în America de Sud cît și în India. Experiența practică a dovedit că acest catalizator își menține activitatea, cel puțin un an de zile, fără să necesite operații de regenerare. Randamentul în etilenă este de peste 99%. Cu toate aceste avantaje, costul etilenei provenit prin deshidratarea etanolului de fermentație, nu este competitiv cu cel al etilenei provenită prin piroliză, iar, în viitor, extinderea acestui procedeu este determinată de prețul țițeiului. Oricum acest procedeu constituie o cale suplimentară neconvențională pentru obținerea etilenei, care poate fi ușor aplicată, în ipoteza epuizării resurselor de țiței. Tot pe linia noutăților în biotehnologie, trebuie menționată o instalație experimentală de prelucrare a apelor reziduale de la fabricile de zahăr, construită în R. F. Germania, cu subvenție parțială din partea Ministerului federal pentru cercetări și tehnologie.

Această instalație poate prelucra pînă la 100 m^3/oră ape reziduale, producînd 50—80 m^3/oră gaz metan, care este utilizat la uscarea deșeurilor de sfeclă de zahăr, folosite la furajarea animalelor, realizîndu-se astfel importante economii de resurse energetice, în paralel cu o purificare corespunzătoare a apelor reziduale.

Autorii procedeului susțin că acesta se poate aplica și în tratamentul apelor reziduale provenite din alte prelucrări, cu condiția că acestea să aibă urme de amidon sau de zaharuri. Procedeul prezintă interes, atît pe linia economisirii resurselor energetice, cît și pe cea a prelucrării satisfăcătoare a apelor reziduale.

ECN, 1064—65/1983

M.L.

O nouă membrană pentru tratarea apei

Societățile Celanese și Osmonics au încheiat o convenție pentru punerea la punct a unei noi membrane și a elementelor sale, care poate fi utilizată în prelucrări industriale dificile și la tratarea apei. Membrana se va baza pe un nou polimer pe bază de polibenzimidazol și va avea o stabilitate îmbunătățită la temperatură, presiune și chimică, față de membranele disponibile în prezent.

ECN nr. 1077, april. 1983, p. 21

L. B.

O nouă instalație pentru fabricarea aspartamului

Datorită cererii crescute de înlocuitori artificiali ai zahărului, societatea Searle va construi la Augusta, Georgia, o nouă instalație de aspartam. Aspartamul (N-L-alfa-aspartil-L fenilalaninmetil ester) este o combinație din doi aminoacizi, l-fenilalanina și l-acid aspartic, ambii producîndu-se prin fermentație și este de 200 ori mai dulce decît zahărul. Pînă acum cei doi aminoacizi utilizați la prepararea aspartamului erau importați din Japonia, dar la noua instalație de la Augusta societatea intenționează să producă l-fenilalamina. Obținerea economică, la scară largă, a l-fenilalaninei ar fi una dintre cheile creșterii în viitor a cererii de aspartam. Prețul curent al l-fenilalaninei este de 55 dolari/kg, ajungînd astfel aspartamul la 200 dolari/kg. În prezent se fac cercetări de obținere a aspartamului prin procedee biotehnologice, care se pare că vor scădea costul.

ECN nr. 1077, aprii. 1983, p. 21

L. B.

Inhibitor de coroziune

Circuitele de încălzire și răcire sînt realizate din diferite metale sau uneori din materiale mixte. În intervalul de temperatură de la —50 la +120°C, se utilizează, în cele mai multe cazuri, ca fluid purtător de calorii apa sau amestecuri de apă-alcool. Aceste fluide utilizate singure, și în special cele de natură hidroalcoolică, provoacă cu timpul coroziunea materialelor metalice. Adaugarea unui inhibitor de coroziune este indispensabilă pentru a asigura funcționarea sigură și economică a sistemelor de încălzire și răcire. Un astfel de inhibitor este Preventol C12, care protejează circuitele de încălzire și răcire împotriva coroziunii, formînd pe acestea straturi protectoare mai mult sau mai puțin groase.

Preventol C12 satisface exigențele impuse inhibitorilor utilizați în circuitele închise: simplitate de dozare și solubilitate bună, protecție de durată lungă pentru elementele metalice, nu are o acțiune de deteriorare asupra materialelor nemetalice, compatibilitate cu microbiocidele și agenții de dispersie, biodegradabilitate și acțiune toxică foarte slabă.

Inf. Chim. nr. 226, iun. 1982, p. 237

L. B.

Un nou derivat din lemn

Societatea ITT Rayonier, o filială a Societății Internațional Telephone and Telegraph Corporation, a pus la punct un nou produs de bază derivat din lemn. Acesta se bazează pe o celuloză microfibrilată utilizată ca aditiv pentru a ameliora proprietățile fizice ale produselor alimentare, farmaceutice și cosmetice. Produsul este constituit din fibre de celuloză pură, tratate astfel încît să crească considerabil suprafața lor fără să se modifice proprietățile chimice. Caracteristica fizică cea mai importantă a acestui produs este marea sa afinitate pentru apă. El se prezintă sub forma unei paste umede groase, inodoră, insipidă și inertă din punct de vedere medical. Celuloza microfibrilată poate fi utilizată ca un liant necaloric, ca stabilizator și agent de menținere a umidității în produsele alimentare și ca o bază negrasă în produsele cosmetice. În vopselele de apă acest produs poate fi utilizat ca îngroșător și să reducă astfel utilizarea costisitoare a bioxidului de titan. Ca agent de suspensie pentru unele solide, sau ca emulgator pentru unele lichide organice, acest produs poate fi utilizat în forajul petrolier sau pentru a ameliora recuperarea petrolului. În industria textilelor nețesute, lianții acrilici pot fi înlocuiți de celuloza microfibrilată ameliorînd materialul și făcîndu-l mai biodegradabil. În fine, în medicină el poate fi utilizat pentru specialitățile cu efect retard și pentru tratamente locale.

Chim. Inf. Nr. 224 aprii. 1982, p. 103

L. B.

Obținerea glucozei prin tratarea biomasei cu HF

Un grup de cercetători de la universitatea din Michigan a pus la punct un procedeu nou de transformare a lemnului și a altor produse lignocelulozice în glucoză, prin utilizarea acidului fluorhidric. Procedeele care utilizează acid diluat (singurele care se utilizeaza industrial cu succes) permit un randament în glucoză de numai 50% și degradează lignina. Procedeele care utilizează acid concentrat (H_2SO_4 sau HCl) conduc la randamente de 85—90% glucoză, dar sînt costisitoare și degradează lignina. Procedeele enzimatice nu degradează lignina, dar au un randament de numai 50% glucoză și necesită o pretratare și un timp îndelungat de reacție. În schimb, tratarea biomasei cu acid fluorhidric nu este costisitoare, este rapidă, nu degradează lignina și conduce la randamente de aproximativ 90%. Zaharurile obținute pot fi ușor transformate în etanol prin fermentare.

Inf. Chim. nr. 224, april. 1982, p. 115

L. B.

Peliculă lubrifiantă uscată

Tiolube 460 este o peliculă lubrifiantă solidă care poate fi utilizată ca un agent universal de antifricțiune și anticoroziune. Ea are la bază biosulfura de molibden și se fixează la cald. Ea are proprietatea de a limita efectele negative ale fricțiunii metal-metal, uzura, încălzirea etc. Utilizarea acestei pelicule lubrifiante prezintă următoarele avantaje:

— mărește durata tuturor pieselor care se utilizează la temperaturi cuprinse între —300 și +340°C;

— protejează împotriva coroziunii, rezistînd la cei mai mulți agenți chimici, acizi, uleiuri etc.;

— poate fi depozitată timp nedeterminat fără precauții speciale;

— poate fi aplicată cu pensula sau prin pulverizare.

Tiolube 460 este utilizată la tratarea pieselor pentru construcții navale agricultură, automobile, mecanică și armament.

Inf. Chim. nr. 227, iun/iul. 1982, p. 143

L. B.

Mortar epoxidic pentru reparaţii

Eponal 352 este un nou mortar epoxidic, destinat reparaţiilor structurilor de beton, care constă dintr-un liant epoxidic care conţine doi componenţi: partea epoxi preamestecată cu un nisip special şi partea de întărire. Amestecul acestor două părţi formează un mortar de culoare gri, cu o întărire rapidă, care prezintă caracteristici mecanice superioare betoanelor de construcţii. Acest mortar este un produs foarte bun pentru repararea betoanelor degradate cărora le măreşte capacitatea-portantă. Datorită inerţiei sale la agenţi agresivi, el poate proteja oţelul contra coroziunii şi betoanele contra agenţilor chimici din atmosfera exterioară; el poate fi, de asemenea, vopsit. Mortarul este condiţionat în chituri predozate de 4—15 kg, ceea ce uşurează aplicarea sa şi evită sursele de erori inerente dozărilor pe şantier. Datorită proprietăţilor sale excelente de aderenţă se poate utiliza, de asemenea, şi pe alte materiale uzuale, cum sînt cărămizile, piatra dură etc.

Inf. Chim. nr. 227, iun/iul. 1982, p. 144

L.B.

·cooperare-dezvoltare

În U.R.S.S. a instrat în funcţiune instalaţia de acid fosforic de la Byelorechensk, care are o capacitate de 330 000 t/an şi a costat aproximativ 135 mil. dolari. Pentru fabricarea acidului fosforic se utilizează procedeul Prayon. În aceeaşi regiune se mai construiesc două instalaţii, una pentru producerea a 17—17—17 NPK cu o capacitate de 800 000 t/an şi care va utiliza tehnologia societăţii General des Engrais (GESA), iar alta pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 500 000 t/an.

Phosphorus and Potassium nr. 124, mart.-april. 1983, p. 16

L.B.

Noul complex de îngrăşăminte Kutina II al Societăţii INA Petrokemija din R. F. S. Iugoslavia este aproape terminat. Mai sînt în construcţie instalaţia de acid fosforic dihidrat, cu o capacitate de 160 000 t/an, instalaţia de MAP şi NPK cu o capacitate de 530 000 t/an, ambele utilizînd procedeul Fison, instalaţia de acid fosforic, cu o capacitate de 380 000 t/an, şi instalaţia de uree, cu o capacitate de 227 000 t/an. Aceste instalaţii vor mări capacităţile complexului Kutina care includ 540 000 t/an îngrăşăminte cu azot şi 450 000 t/an diferite formulări de îngrăşăminte NPK

Phosphorus and Potassium nr. 124 mart/april. 1983, p. 16

L. B.

Un nou complex de îngrăşăminte se construieşte în India, la Paradeep. Complexul va cuprinde trei instalaţii: de fosfat diamoniacal, cu o capacitate de 652 000 t/an, de acid fosforic, cu o capacitate de 198 000 t/an, şi de acid sulfuric, cu o capacitate de 561 000 t/an. Intrarea în funcţiune a complexului se va face în două etape; jumătate din instalaţia de fosfat diamoniacal va fi terminată în anul 1985, iar a doua parte în anul 1986.

Phosphorus and Potassium, nr. 124, mart/april. 1983, p. 16

L. B.

Societatea Kemira Oy din Finlanda a încheiat un contract cu Kaltenbach-Thuring pentru modificarea instalaţiei sale de azotat de amoniu. Contractul include neutralizarea amoniacului şi acidului azotic, concentrarea soluţiilor de azotat de amoniu şi echipamentul de protecţie a mediului înconjurător pentru procesele de neutralizare şi evaporare. Capacitatea totală a instalaţiei va fi de 750 t/zi azotat de amoniu 96% şi va intra în funcţiune în anul 1984.

Fertilizer International nr. 166, april. 1983, p. 10

L. B.

Societatea Chevron Chemical va extinde instalaţia sa de paraxilen de la Pascagoula, Mississippi, de la 195 000 la 230 000 t/an. Acest proiect va satisface cererea crescută de paraxilen de către industria materialelor plastice poliesterice, care sînt utilizate pentru fibrele sintetice. Noua instalaţie va intra în funcţiune în anul 1984.

ECN nr. 1065, ian. 1983, p. 20

L. B.

Societatea Albright and Wilson va investi aproape 5 mil. lire pentru construirea a două instalaţii chimice în nordul Angliei: o instalaţie de purificare a acidului fosforic care va fi construită la Whitehaven şi va intra în funcţiune în anul 1985 şi una la Widhes, Cheshire, care va produce fosfat trisodic, utilizată ca agenţi de curăţire casnici şi industriali, şi soluţii de polifosfaţi, utilizate la detergenţi şi tratarea apelor.

ECN nr. 1071, febr. 1983, p. 18

L. B.

În anul 1983, va începe construcţia unei instalaţii de fibre Arenka pe bază de polifenilentereftalamidă la complexul societăţii Akzo Zont Chemie, de la Delfzijl. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985 şi la început va avea o capacitate de 5 000 t/an, urmînd ca ulterior capacitatea să crească la 10 000 t/an.

ECN nr. 1071, febr. 1983, p. 18

L. B.

Recent, a intrat în funcţiune instalaţia de granulare a ureei a Societăţii APC din Franţa, care are o capacitate de 100 t/zi. Produsul granulat obţinut are caracteristici excelente de manipulare (superioare celor ale perlelor) şi este posibil să se obţină o dimensiune a granulelor de 2—6 mm.

Nitrogen nr. 142, mart-april. 1938. p. 12

L. B.

În Norvegia, a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de acid azotic la Rjukan, cu o capacitate de 148 000 t/an, care face parte din programul de modernizare de 3 ani al societăţii Norsk Hydro. Pentru fabricarea acidului azotic se utilizează procedeul cu presiune medie a lui Davy McKee. De asemenea, societatea a planificat creşterea producţiei de azotat de amoniu granulat şi perlat de la 360 000 la 500 000 t/an N, în anul 1984.

Nitrogen, nr. 142, mart.-april. 1983, p. 12

L. B.

Societatea Caffaro a pus la punct în uzina sa din Brescia o nouă instalaţie de electroliză pentru obţinerea cloratului de sodiu, cu o capacitate de 10 000 t/an. Instalaţia conţine o celulă de 60 000 A cu anozi metalici. Această celulă permite o economie substanţială de energie electrică.

Inf. Chim. Nr. 227, iun/iul. 1982, p. 77

L. B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Electroni trapaţi în amestecuri alcool-hidrocarburi iradiate cu radiaţii gama. S-a făcut un studiu de absorbţie optică a electronilor trapaţi în clusterii de alcool ($\bar{e}_{alc}$) formaţi în amestecuri de 1-propanol (PrOH) —2,2,4-trimetilpentan (TMP)—2,2-dimetilbutan (DMB), 1-butanol (BuOH) — TMP — DMB şi 1-pentanol (PnOH) — TMP — DMB îngheţate la 77 K şi iradiate cu radiaţii gama. Pînă în prezent se considera că transferul de electroni din regiunea hidrocarbonată în clusterii de alcooli este procesul principal de formare a $\bar{e}_{alc}$ în amestecuri îngheţate de alcool—hidrocarbură iradiate cu radiaţii gama. Pe baza datelor de adsorbţie optică, autorii constată că în sistemele PrOH—TMP—DMB, BuOH—TMP—DMB şi PnOH—TMP—DMB nu se observă acest tip de transfer de $\bar{e}$, $\bar{e}_{alc}$ rezultînd numai din hidroliza directă a alcoolilor. La limita inferioară a concentraţiilor studiate, numărul mediu de molecule de alcool care formează un culster este patru.

KIMURA, T. şi alţii, Can. J. Chem., **61**, nr. 3, mart. 1983, p. 553—557

T. S.

Despre unele caracteristici cristalochimice ale halogenurilor anorganice simple. Numărul de coordinare al atomilor într-o structură cristalină constituie o caracteristică deosebit de importantă, care este determinantă pentru proprietăţile corpurilor solide. În urma efectuării unui studiu analitic asupra valorilor numerelor de coordinare ale atomilor în halogenurile metalelor din grupele I—IV ale sistemului periodic, au rezultat o serie de divergenţe considerabile între valorile teoretice (calculate conform teoriei lui Goldschmidt şi Phillips) şi valorile experimentale. Autorul demonstrează că prin luarea în consideraţie în calcule a valorilor sarcinilor efective şi a valenţei atomilor în cristale, se ajunge la o bună concordanţă între datele teoretice şi practice.

BAŢANOV, S. S., J. Neorg. Him., **28**, nr. 4, apr. 1983, p. 830—836.

G. G.

Mezomerie şi mecanică cuantică. Printr-o reprezentare constînd din suprapunerea configuraţiilor compuse din orbitali de legătură, conceptul de mezomerie a dobîndit o exprimare justificată din punctul de vedere al mecanicii cuantice. Pentru un mare număr de sisteme mezomere, ca hidrocarburile şi heterociclurile condensate, ioni de carbeniu şi ioni de carban, polimetine şi stări de tranziţie ale reacţiilor periciclice, se formulează prevederi sistematice ale structurii şi stabilităţii. Se precizează importanţa formulei cu legături de valenţă şi se dau indici numerici pentru caracterizarea structurii electronice. Se arată că starea fundamentală a moleculelor mezomere poae fi descrisă în mod cuprinzător prin structuri electronice semnificative.

GRÜNDLER, W., Z. Chem., **23**, nr. 5, mai 1983, p. 157—167.

A. W.

Teoria şi analiza reacţiilor dintre corpuri solide în condiţii neizoterme. Pornind de la o analiză critică a datelor numerice existente privind parametrii cinetici ai reacţiilor neizoterme, se analizează mai întîi limitele modelelor utilizate, dintr-un punct de vedere unitar. Se încearcă ca, pornind de la o descriere teoretică unitară să se găsească indicii pentru experimente şi metode de analiză deschizătoare de drumuri noi. Tratarea teoretică scoate în mod clar în evidenţă faptul că nu este posibilă prevederea cu o siguranţă statistică a cineticii unui proces numai prin prelucrarea matematică a unei curbe sumare de transformare. Progrese în ce priveşte înţelegerea reacţiilor dintre corpuri solide în condiţii neizoterme sînt de aşteptat numai pe baza unei corelări a calculelor numerice cu metode de analiză selective. Întrucît optimizarea proceselor neizoterme este de o mare importanţă pentru utilizarea eficientă a energiei şi materiilor prime în economia naţională, tratarea acestei probleme îi preocupă atît pe teoreticieni, cît şi pe tehnologi şi analişti. Sînt discutate unele posibilităţi de soluţionare deduse din teorie şi experiment.

HEIDE, K. şi KLUGE, G., Z. Chem., **23**, nr. 5, mai 1983, p. 167—174.

A. W.

Un aparat RMN protonică de înaltă temperatură, presurizat, pentru degradarea termică a polimerilor. În articol se descrie un aparat RMN protonică de înaltă temperatură şi presiune mare, încălzit în exterior şi presurizat. Aparatul este format dintr-un magnet de înaltă rezoluţie, un vas de presiune mare, încălzit în exterior, un sistem de presurare cu gaz inert şi un sistem de frecvenţă cu cîmp exterior. Domeniul de temperatură de lucru este 293—823 K, iar domeniul de presiune de la 0,1 la 40 MPa. Se prezintă aplicarea aparatului la degradarea termică a policlorurii de vinil. Din dependenţa de temperatură şi de presiune a spectrelor protonice observate au fost obţinute valori corecte pentru aromaticitatea hidrogenului. Aparatul poate fi folosit şi pentru investigarea proceselor de reacţii termice ale unor compuşi organici la presiune ridicată, care de obicei este efectuată în autoclavă.

SHIMOKAWA, S., YAMADA, E. şi MAKINO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, nr. 2, febr. 1983, p. 412—415.

E. B.

Metodă de calcul al căldurilor de vaporizare a compuşilor organici. O metodă de evaluare a căldurilor de vaporizare a lichidelor organice a fost pusă la punct pe baza parametrilor de aditivitate de legătură şi de grup. În cazul parametrilor de legătură se pot adapta 429 compuşi la 36 parametri cu o deviaţie standard de 0,32 kcal/mol şi numai 23 deviaţii mai mari de 1 kcal/mol. Pentru parametrii de grup, au fost verificaţi 388 compuşi utilizînd 57 parametri, cu o deviaţie standard de 0,19 kcal/mol şi numai 7 deviaţii mai mari de 1 kcal/mol. Se discută problema corelării între parametrii şi se indică termenii semnificativi ai matricei de corelare. Se compară parametrii noi cu parametrii anteriori.

GUTHRIE, J. P. şi TAYLOR, K. F., Can. J. Chem., **61**, nr. 3, mart. 1983 p. 602—607.

T. S.

Termodinamica transferului *p*-nitroanilinei din apă în amestecuri apoase de solvenţi ionici şi neionici. Plecînd de la măsurători de solubilitate la diferite temperaturi, s-au determinat energiile libere şi entropiile standard de transfer ale *p*-nitroanilinei din apă în amestecuri apoase de cosolvenţi ionici şi neionici, cum sînt KBr, uree, propilenglicol, glicerină, dioxan şi dimetoxi-1,2-etan. Profilul de compoziţie funcţie de energia liberă, observat la o soluţie de KBr, pare să provină din efectul de desalifiere a sării, cel din soluţii apoase de polioli şi eteri este rezultatul efectelor combinate de dispersie şi interacţiune de tip acid—bază, iar în soluţii apoase de uree este guvernat de interacţiunile de desalifiere. Profilurile de compoziţie funcţie de $T\Delta S_t^\circ$ observate şi cele obţinute după corecţiile pentru efectul de cavitate au fost interpretate cu ajutorul unei teorii semicantitative propuse de Kundu şi alţii.

DATTA, J. şi KUNDU, K. K., Can. J. Chem., **61**, nr. 3, apr. 1983, p. 625—631.

T. S.

Iradierea hexametildisiloxanului adsorbit pe siliciu cu radiaţii gamma. Utilizarea radiaţiilor gamma pentru producerea reticulării cauciucurilor este binecunoscută. Deoarece pentru îmbunătăţirea proprietăţilor finale ale cauciucurilor sînt folosiţi diverşi aditivi solizi, efectul prezenţei acestora în timpul iradierii suscită un interes special. Lucrarea prezintă un studiu comparativ al comportării la radioliză a

hexametildisiloxanului pur (MM) şi adsorbit pe silice. Se constată creşterea cantităţii de hidrogen, metan şi etan produse la iradierea cu radiaţii gamma a MM adsorbit pe silice în comparaţie cu cea rezultată din MM lichid, fenomen pus pe seama transferului de energie de la solid la stratul de substanţă adsorbită.

MAENG, K. S. şi alţii, Can. J. Chem., **61**, nr. 4, apr. 1983, p. 729—733.

T. S.

Efectul unor acizi aliaftici şi a sărurilor de sodiu şi potasiu asupra solubilităţii anumitor diuretice, în mediu apos. Avînd în vedere că solubilitatea limitată în apă a acetazolamidei şi clortalidonei — diuretice uzuale în terapeutică — constituie o problemă în cazul condiţionării acestora sub formă de soluţii apoase, autorii studiază posibilitatea creşterii acestui parametru prin folosirea unor acizi alifatici şi a sărurilor lor de sodiu şi potasiu. Măsurîndu-se solubilitatea celor două diuretice în prezenţa acizilor alifatici: succinic, citric, tartric, lactic şi propionic şi a sărurilor de sodiu şi potasiu ale acestora, cît şi ca atare — prin metoda tubului rotativ — se constată că acizii testaţi cresc slab solubilitatea acetazolamidei în timp ce sărurile lor au o mare influenţă asupra acesteia. În cazul clortalidonei, situaţia diferă, acizii alifatici mărind mai mult solubilitatea acesteia decît sărurile respective. Potrivit determinărilor, în timp ce forma disociată a acidului are cea mai bună acţiune de solubilizare asupra acetazolamidei, în cazul clortalidonei, solubilizarea creşte în prezenţa formei nedisociate a acestuia. Efectul de solubilizare a acizilor testaţi şi a sărurilor lor nu poate fi corelat cu valorile de *p*H a soluţiilor lor, dar depinde de efectul intrinsec al acestor agenţi de ambele medicamente. Pe baza determinării spectrofotometrice în ultraviolet efectul acestor substanţe asupra solubilităţii celor două diuretice a fost atribuit interacţiunii dintre medicamentul testat şi fiecare substanţă în parte.

IBRAHIM, S. A. şi SHAWKY, S. Pharm. Ind., **45**, nr. 2, febr. 1982, p. 207—212.

M. M.

Efectul condiţiilor de preparare asupra dispersiei α-Cr_2O_3. Obţinerea $\alpha-Cr_2O_3$ cu un grad înalt de dispersie este de interes considerabil deoarece acest compus este un component al multor catalizatori de tip oxid. Drept compuşi iniţiali sînt utilizaţi mai ales oxizii de crom hidrataţi. Lucrarea conţine rezultatele unui studiu privind efectul presiunii parţiale a oxigenului şi vaporilor de apă asupra descompunerii termice a α-$Cr_2On_3H_2O$, asupra dispersiei şi suprafeţei specifice a α-Cr_2O_3 obţinut. S-a constatat că o descreştere a presiunii parţiale a vaporilor de apă de la 20 la 1.10^{-3} torr produce o creştere netă a suprafeţei specifice a produsului obţinut prin descompunere. Desfăşurarea reacţiei în atmosferă de argon conduce la α-Cr_2O_3 cu un grad înalt de dispersie chiar la temperaturi relativ ridicate (400—500°C).

KLISSURSKI, D. G. şi BLUSKOV, V N., Can J. Chem., **61**, nr. 3, mart. 1983, p. 457—460.

T. S.

Cinetica dizolvării oxidului feroferic. Dizolvarea oxizilor de fier este procesul utilizat la producerea clorurii ferice, unul dintre cei mai importanţi compuşi chimici ai fierului. Pentru aplicarea tehnică a procesului sînt necesare studii care să specifice condiţiile în care reacţia are loc la conversii maxime. În acest sens, cinetica dizolvării oxidului feroferic în soluţii de acid clorhidric prezintă o deosebită importanţă. Studiul cineticii dizolvării oxidului feroferic a fost efectuat într-un reactor de laborator în condiţii în care procesul nu este limitat de difuziune. S-a găsit că, în intervalul de temperatură 40 la 80°C, la viteza agitatorului de 500 rpm, procesul este controlat de reacţia chimică. În aceste condiţii admiţînd o cinetică de ordinul întîi, a fost evaluată dependenţa vitezei de reacţie de temperatură.

ELENKOV, D., NIKOV, I. şi VLAEV, D. S., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 4, 1982, p. 327—333.

T. S.

Studiul suprafeţei în reacţii catalizate pe platină. Progresele înregistrate în tehnologia catalizatorilor de platină utilizaţi la conversia hidrocarburilor au avut ca efect ameliorarea considerabilă a selectivităţii proceselor şi duratei de folosire a catalizatorilor. Totuşi, înţelegerea mecanismelor reacţiilor complexe implicate şi mai ales relaţia dintre proprietăţile fizice şi chimice ale catalizatorului nu sînt încă elucidate. În lucrare se prezintă tehnicile de investigare a suprafeţei catalizatorilor privind structura, compoziţia atomică, structura electronică, starea de oxidare şi modul de legare a atomilor suprafeţei şi a speciilor adsorbite, ce permit caracterizarea monostratului superficial. Totodată, se face o trecere în revistă a celor mai importante studii efectuate în ultimii 10 ani privind rolul centrilor atomici de pe suprafaţa platinei şi este prezentat în model molecular original al activităţii catalitice a suprafeţei platinei.

SOMORJAI, G. A. şi DAVIS, M. S., Platinum Metals Rev., **27**, nr. 2, apr. 1983, p. 54—65.

T. S.

Studiul proprietăţilor catalitice ale sistemului U — Sb —O. Catalizatorul $USbO_3$, cu proprietăţi selective pentru oxidarea parţială a hidrocarburilor, conţine în reţeaua cristalină două tipuri de atomi de oxigen. Unul dintre acestea este mai puţin abundent, dar mai labil, participînd la oxidarea parţială a olefinelor şi în procesele de descompunere a alcoolilor. Proprietăţile catalitice ale catalizatorului USb_3O_{10} au fost studiate în reacţia de descompunere a alcoolului izopropilic, într-un reactor cu pat fix de catalizator, în domeniul de temperatură 360—420°C. Se constată dependenţa gradului de transformare în compuşi de oxidare avansată de condiţiile de regenerare a catalizatorului, ceea ce indică implicarea în această reacţie a oxigenului adsorbit. S-a studiat de asemenea efectul pretratării cu hidrogen asupra activităţii catalizatorului în deshidratarea şi dehidrogenarea alcoolului. Prin caracterizarea catalizatorului înainte şi după reacţie prin difracţie de raze X se conclude că , în condiţiile de reacţie, catalizatorul se descompune în oxizii constituenţi.

CHOKKALINGAM, S. şi alţii, Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 3, 1982, p. 299—308.

T. S.

Efectul conţinutului de metale rare asupra activităţii catalitice a unui zeolit-Y. Catalizatorii de tip zeolit $NH_4\Delta$ şi NH_4LaY au fost preparaţi din zeolit sintetic Linde Y prin schimb ionic ciclic. Cantităţile de amoniac şi apă eliminate au fost stabilite prin analiză termogravimetrică, termodiferenţială şi termogravimetrică diferenţială. S-a studiat capacitatea de schimb ionic a NH_4^+ cu La^{+3} pe zeolit de tip Y. După repetarea de trei ori a procesului de schimb ionic, 88,9% din ionii amoniu au fost înlocuiţi cu lantan. Efectul conţinutului de metal rar în zeolitul Y asupra activităţii sale catalitice a fost studiat în reacţia de alchilare a izobutanului cu 1-butena, în faza lichidă, la 80°C, la raport molar 5/1. Se constată că randamentul de alchilat şi conţinutul de hidrocarburi C_5 şi C_8 şi trimetilpentan cresc cu creşterea cantităţii de lantan din zeolit.

GARDOS, GY. şi alţii, Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 3, 1982, p. 251—256.

T. S.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza alchilbenzenilor prin cromatografie capilară de gaze. Se dau condiţiile de lucru indicate pentru separarea prin cromatografie de gaze a unor probe de alchilbenzeni (AB) lineari pe coloane capilare. S-au determinat timpii de retenţie ai α-fenilalcanilor cu C_9-C_{16} pe SE-30 şi s-au calculat factorii de separare pentru izomerii de α-fenilalcani. Pentru determinarea cantitativă a suprafeţelor de peak-uri ale α-fenilalcanilor au fost calculaţi coeficienţi de corecţie. Deviaţiile standard şi alţi parametri statistici s-au calculat prin evaluarea statistică a erorilor. Aceasta a arătat că metoda cromatografică de gaze este

suficient de precisă şi sigură. Din rezultatele testării colaborative a procedeului de cromatografie de gaze pentru analizele cantitative de AB au fost deduse anumite recomandări, mai ales privind utilizarea coloanelor capilare cu faze staţionare nepolare, termostabile, care poate să aibă loc în mod deosebit de avantajos, cu programare de temperatură, numai atunci, cînd se folosesc volume de probe reduse, cu atenuare FID limitată. Trebuie accentuat că această metodă poate fi folosită exclusiv pentru alchilbenzeni lineari.

ZEMAN, I., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 5, mai 1983, p. 207—212.

A. W.

Determinarea plumbului prin extracţie şi fotometrare cu ajutorul ionilor de bromură şi verde-malachit. S-a pus la punct o nouă metodă de determinare a plumbului, aflat în probe în cantităţi de micrograme, prin complexare cu ioni bromură şi cu verde malachit (VM). Au fost stabilite condiţiile optime de formare a complexului, la un raport Pb:Br:VM = 1:3:1. Extracţia complexului se face cu solvenţi organici uzuali, după care se face fotometrarea. Determinarea nu este deranjată de prezenţa tuturor ionilor metalici, cu excepţia ionilor de Hg, Ag şi Bi.

KIŞ, P. P. ,BAZEL I. R., BALOG, I. S., Ucr. Him. J., **49**, nr. 5, mai 1983, p. 526—529.

G. G.

Analiza cantitativă a monoacilgliceroliIor distilaţi molecular cu ajutorul cromatografiei în strat subţire şi al detectorului prin ionizare în flacără (TLC—FID). Se compară între ele trei metode cromatografice diferite pentru analiza monoacilglicerolilor distilaţi. Rezultatele arată că toate cele trei metode sînt corespunzătoare şi asigură rezultate comparabile cu aproximativ aceeaşi reproductibilitate. Dacă însă se ia în consideraţie productivitatea diferitelor metode, considerent important în special la analizele de serie pentru controlul uzinal sau pentru controlul tehnic de calitate, apar evidente avantajele metodei cromatografice relativ noi, care valorifică straturile permanente Chromarods, împreună cu detectarea cantitativă prin FID (detector prin ionizare în flacără) ale aparatului Introscan TH-10. Această metodă se pretează şi pentru controlul glicerolizei triacilgliceroliIor.

RANNÝ, M., SEDLAČEK, J., MAREŠ, E., SVOBODA, Z. şi SEIFERT, R. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, nr. 8, 11 mai, 1983, p. 219—224.

A. W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Descompunerea fotochimică a carboxilaţilor de argint. Procesul de fotoliză uscată a carboxilaţilor de argint, cu formula generală $C_nH_{2n-1}O_2Ag$ în care $n \geqslant 10-22$, are o deosebită importanţă practică pentru tehnica fotografică pe ,,hîrtie uscată''. S-a constatat că stabilitatea fotochimică a carboxilaţilor de argint creşte proporţional cu creşterea lungimii catenei radicalului carboxilic. Produsele descompunerii prin fotoliză sînt argintul, CO_2 şi un rest parafinic. Carboxilaţii de argint tabletaţi prezintă o conductibilitate electrică mică, care se reduce şi mai mult prin mărirea lungimii radicalului carboxilic. În procesul de ,,fotografiere uscată'' s-a dovedit avantajoasă folosirea carboxilaţilor de Ag cu catene lungi, de exemplu a stearatului de Ag.

ANDREEV, V. M., GALIŢÎN, I. G., MIHAILOV, I. I. şi BOLDÎREV, V. V., Izv. Sibir. Otd. Akad,. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 4, mart. 1983, p. 64—67.

G. G.

Reacţia azotitului de sodiu cu silice. După teoria acid-bază a lui Lux şi Flood, atît azotatul cît şi azotitul de sodiu se comportă ca baze, anume donori de ion oxid, în timpul procesului de descompunere. În sisteme binare conţinînd un oxid acid, procesul de reacţie de formare de specii de oxid, ca O^{2-}, O_2^{2-} şi O_2^-, pare să fie predominant. În studiul prezentat a fost cercetată reacţia azotitului de sodiu cu silice, prin măsurători de termogravimetrie, analiză termodiferenţială, termogravimetrie termodiferenţială şi cromatografie de gaze, precum şi prin analiza produselor de reacţie. Domeniul compoziţiei Na/Si este de la 0 la 10,0, iar temperaturile sub 800°C. În atmosferă de argon, azotitul de sodiu reacţionează cu oxigen formînd azotat de sodiu, peste 400°C, iar peste 500°C se descompune cu formare de oxid de sodiu. Reacţia nitritului de sodiu cu silice, în atmosferă de argon, poate fi clasificată în două etape. În prima etapă (< 600°C), mai ales sub 530°C, specia anionică din topitură este azotitul, pe cînd în domeniul de temperatură 530—600°C se formează azotat şi silicaţi. În a doua etapă (> 600°C), reacţia este identică cu cea a azotatului cu silice. Această etapă constă din două procese de reacţii: în primul proces, în topitură se formează peroxid şi se generează NO; în al doilea proces se formează azotat şi silicaţi şi se generează NO şi urme de O_2. Generarea de O_2 pare să fie cauzată de creşterea cantităţii de oxigen atomic în topitură.

ABE, O., UTSUNOMIYA, T. şi HOSHINO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, nr. 2, p. 428—433.

E. B,

Sinteza şi studiul dihidrotripolifosfatului de vanadiu (III). S-a cercetat reacţia dintre H_3PO_4 şi vanadiul metalic p.a. în intervalul raporturilor V:P = = 1:4—1:12. Reacţia s-a efectuat în atmosferă, în creuzete ceramice, la 463—573 K, sub agitare continuă. În urma reacţiei s-a sintetizat un nou compus — dihidratul tripolifosfatului acid de vanadiu (III) aparţinînd seriei de compuşi izomorfi de tipul $H_2M^{3+}P_3O_{10}.2H_2O$, în care M^{3+} = Al, Ga, Cr, Fe. Noul compus a fost cercetat şi caracterizat din punct de vedere fizico-chimic.

LIUŢKO, V. A. şi SELEVICI, A. F., J. Neorg. Him., **28**, nr. 4, apr. 1983, p. 923—926.

G. G.

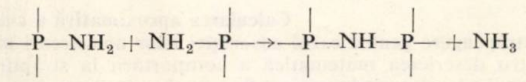
Prepararea polimonofluorurii de dicarbon prin intermediul unui compus de intercalare de grafit. Există două specii de fluoruri de grafit, polimonofluorura de carbon, $(CF)_n$, şi polimonofluorura de dicarbon, $(C_2F)_n$. Aceasta din urmă, ca şi prima, are mari posibilităţi ca o nouă masă activă pentru baterii de litiu, dar manifestă un mai mare potenţial de descărcare. Necesită însă un timp mai mare de preparare datorită temperaturii joase de formare (350—400°C). Pentru a facilita viteza reacţiei carbonului cu fluor a fost folosit ca materie primă grafit exfoliat. S-a stabilit că fluoruri de metal, ca AlF_2 sau MgF_2, cu un punct de sublimare sau de fierbere ridicat, se intercalează în straturile de grafit cu fluor şi că $(C_2F)_n$ se formează prin descompunerea, urmtă de fluorurare, a compusului de intercalare de grafit. Acest compus de intercalare conduce la o viteză de reacţie mai mare decît grafitul exfoliat ca atare. Autorii l-au obţinut ca intermediar din F_2 şi AlF_2. Fluorura de grafit preparată conţine 60—78% $(C_2F)_n$. Durata reacţiei pentru completarea reacţiei nu indică o relaţie lineară ci un punct minim în jur de 267.10^2 Pa presiune de fluor, rămînînd aceeaşi peste $677\ 10^2$ Pa de fluor. Cea mai mare viteză de reacţie se constată sub $267 \cdot 10^2$ Pa de fluor, ceea ce se atribuie descompunerii rapide a compusului de intercalare, însoţită de o expansiune mare a grafitului. Raportul F/C a produselor are o valoare maximă sub $267 \cdot 10^2$ Pa de fluor, indicînd că conţinutul de $(C_2F)_n$ în fluorura de grafit este aproximativ egal cu timpul de reacţie. Se arată şi prepararea $(C_2F)_n$ din cox de petrol.

WATANABE, N., NAKAJIMA, T., KAWAGUCHI, M. şi IZUMI, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 2, febr. 1983, p. 455—457.

E B.

Sinteza şi descompunerea bis(hidrogenfosforamidatul)-ului de calciu. Fosforamidaţii au legături covalente P—N şi au importanţă ca noi îngrăşăminte chimice conţinînd fosfor şi azot. Bis(hidrogenfosforamidatul) de calciu a fost preparat dintr-o soluţie apoasă de hidrogenfosforamidat de potasiu şi o soluţie apoasă de clorură de calciu, la 5°C şi pH = 6,5—6,3. Precipitatul alb format a fost filtrat, spălat şi uscat. Stabilitatea produsului a fost încercată la

temperatura camerei, în aer. În aceste condiţii, el se descompune încet formînd monohidratul difosfatului de diamoniu şi calciu. Peste 600°C, produsul de descompunere a fost metafosfatul de calciu de tip β. Deoarece la descompunerea izotermică a produsului la 150°C în aer nu se observă formarea de legături P—NH—P prin eliminare de NH_3 între legături $P-NH_2$, conform:



se conclude că la descompunerea termică a fosforamidatului în aer se formează numai polifosfaţi.

WATANABE, M., INAGAKI, T., şi SATO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 2, febr. 1983, p. 458—462.

E. B.

Cercetări asupra reacţiilor parţiale la formarea carburii de calciu. 1. Cercetări cu privire la formarea carburii de calciu din calciu şi carbon. Au fost efectuate cercetări cu privire la caracterizarea influenţei reactanţilor, respectiv a componenţei de carbon, asupra celor mai importante reacţii posibile la formarea carburii de calciu. Ca materii prime au fost testate: calciu, grafit sintetic, cărbune spectral, cărbune activ, cox de huilă, cox BHT, antracit. Cercetările au fost efectuate în condiţiile în care calciul este lichid (900—1 300°C). Numai cîteva testări au fost efectuate cu calciu solid sau gazos. S-a constatat că reacţia dintre calciul lichid şi carbon este determinată în cea mai mare parte de structura carbonului. Reacţia se produce în modul următor: calciul pătrunde repede în porii carbonului, difuzînd prin pereţii porilor în reţeaua carbonului, proces care decurge cu atît mai repede cu cît este mai mare starea de ordine a carbonului (conţinutul în grafit, gradul de grafitizare); reţeaua carbonului este degradată şi se formează carbura de calciu; după formarea stratului de carbură de calciu la suprafaţa carbonului, transportul reactanţilor prin acest strat determină viteza de reacţie a formării carburii de calciu.

HELLMOLD, P. şi GORDZIEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 4, apr. 1983, p. 174—177.

E. B.

Despre prepararea şi constituţia calcogenurilor de fosfor cu structură de adamantan. Se face o trecere în revistă a diferitelor metode de preparare a calcogenurilor de fosfor cu structură de adamantan, a modelelor de mecanisme de formare, precum şi a încercărilor de elucidare a structurii cristaline şi moleculare a acestor compuşi, cu ajutorul analizei structurale cu raze X, al spectroscopiei RMN cu ^{31}P şi al spectroscopiei de masă. Obţinerea unui mare număr de calcogenuri mixte de P(V) şi P(III/V) cu structură de adamantan prin reorganizarea calcogenurilor de fosfor binare arată gama largă de posibilităţi de utilizare a acestei metode în scopuri preparative, cînd, prin alegerea condiţiilor de reacţie, se poate realiza un control al proceselor complexe de reorganizare. Dispunînd de un număr important de noi adamantane fosforice cu diverse tipuri de molecule, care rezultă din aranjamentele diferite ale atomilor calcogenici endo- şi exociclici, se deschide un cîmp larg pentru cercetări privind reactivitatea şi mecanismul de degradare al acestor compuşi. În afară de aceasta, introducerea unui procedeu practic de preparare a oxidului de P(III) va duce la o aprofundare a chimiei acestei materii prime extraordinar de multilaterale pentru chimia organică a fosforului.

MEISEL, M., Z. Chem., **23**, nr. 4, apr. 1983, p. 117—125.

A. W.

Reacţiile compuşilor grafitului cu fluorul. Recent au fost sintetizaţi noi compuşi ai grafitului cu fluorul, cu formulele empirice C_2F. 0,12 BrF_3 şi $C_2F_{1,12}$. S-a stabilit că la temperatura de 873 K aceşti compuşi reacţionează cu fluorul elementar, cu formarea monofluorurii de grafit, C_2F. Pe baza analizelor spectrale în infraroşu şi ultraviolet ale compuşilor sintetizaţi, au fost realizate modelele structurale spaţiale ale noilor compuşi fluoruraţi ai carbonului.

DANILENKO, A. M., NAZAROV, A. S., ANTIMONOV, A. F. şi IACOVLEV, I. I., J. Neorg. Him., **28**, nr. 4, apr. 1983, p. 907—909.

G. G.

CHIMIE ORGANICĂ

Hidrogenarea prin transfer a compuşilor de benzil şi stiril. Se arată că 2-propanolul este un donor de hidrogen eficace pentru reacţiile de hidrogenare a compuşilor de benzil şi stiril în prezenţa catalizatorului paladiu pe cărbune. Exemplificarea este făcută pe reacţia de transformare cantitativă a alcoolului cinamilic în 3-fenilpropanol. În acest caz, fixarea atomului de paladiu pare să se facă pe gruparea fenil, întrucît derivaţii acidului fenilpropanoic sînt decarboxilaţi mult mai uşor decît cei ai acidului fenilacetic. În reacţiile de hidrogenoliză, alcoolii arilici suferă o disproporţionare netă în timp ce eterii benzilici, reprezentaţi prin O-benzil şi derivaţii carbohidraţi se disproporţionează lent. Deşi 2-propanolul este mai puţin activ ca donor de hidrogen decît acidul formic, el prezintă o selectivitate mai mare după cum reiese din vitezele relative de hidrogenoliză a substituenţilor O-benzil şi O-benziliden. Paladiul depus pe alumină este mai eficace decît paladiul depus pe cărbune pentru etapa de înlocuire a substituenţilor O-benzil.

RAO, V. S. şi PERLIN, A. S., Can J. Chem., **61**, nr. 4, apr. 1983, p. 652—657

T. S.

Nitrarea olefinelor pe catalizator cobalt-molibden. S-a studiat nitrarea în faza gazoasă a alcanilor inferiori cu acid azotic pe catalizator cobalt-molibden. S-a găsit că, în prezenţa catalizatorului, viteza de transformare a acidului azotic în nitroparafine se dublează în comparaţie cu procesul necatalitic. A fost cercetat efectul temperaturii, raportului molar hidrocarbură /acid azotic şi al timpului de contact asupra randamentului în nitroparafine. Se constată că se modifică raportul cantitativ dintre nitro-derivaţii rezultaţi în comparaţie cu procesul necatalitic, catalizatorul mărind considerabil randamentele în nitrometan, nitroetan şi nitroalcani secundari.

TORMANOVA, P. şi MLADENOV, I., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 3, 1982, p. 235—242.

T. S.

Izomerizarea înalt stereoselectivă a 1-alchenelor monosubstituite la (E)-2-alchene prin cataliză cu $(C_5Me_5)_2TiCl_2/NaCl_{10}H_8$. Se discută cataliza excelentă a unor specii titanocene, $(C_5Me_5)_2$ Ti şi $(C_5H_5)_2$ Ti, pentru izomerizarea înalt stereoselectivă a 1-alchenelor la (E)-2-alchene, în condiţii blînde. În special $(C_2Me_2)_2Ti$ manifestă o deosebit de bună cataliză la izomerizarea 1-alchenelor, alilaminelor şi dienelor neconjugate, care conduce la (E)-2-alchene interne sau (E,E)-diene. Cataliza cu $(C_5Me_5)_2TiCl_2/NaCl_{10}H_8$ este extrem de eficace conducînd la completa izomerizare a 1-alchenelor cu stereospecificitate >99%, pentru o scurtă perioadă. Folosirea ligandului permetil-ciclopentadienil a fost crucială pentru realizarea înaltei stereospecificităţi. Sistemele $(C_5H_5)_2TiCl_2/NaC_{10}H_8$ şi $(C_5H_5)_2TiCl_2/i—C_3H_5MgBr$ sînt mai puţin selective, iar sistemele corespunzătoare cu zirconiu sînt foarte slabe.

AKITA, M., YASUDA, H., NAGASUNA, K. şi NAKAMURA, A., Bul. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 2, febr. 1983, p. 554—558.

E. B.

Sinteza arilfluorurilor. Interesul pentru o metodă rapidă şi eficientă de fluorurare este suscitat de larga utilizare a derivaţilor fluoruraţi în compoziţia unor medicamente şi folosirea lor în forma marcată ca produse radiofarmaceutice. S-a studiat reacţia fluorului elementar cu derivaţii fenilaţi de staniu, plumb, germaniu, siliciu, mercur

şi taliu în scopul de a pune la punct o metodă generală de marcare a compuşilor aromatici cu ^{18}F radioactiv. S-a realizat sinteza rapidă a fluorbenzenului cu randament chimic pînă la 70%, în funcţie de substratul metalic utilizat. S-a constatat că randamentele sînt mai ridicate în cazul compuşilor aril-staniu. Randamentul radiochimic pentru sinteza ^{18}F — fluorbenzen a fost calculat prin scindarea legăturii aril-staniu cu $^{18}F - F_2$.

ADAM, M. J. şi alţii, Can. J. Chem., **61**, nr. 4, apr. 1983, p. 658—660.

T. S.

Anticancerigene potenţiale. Pe baza mecanismului molecular de acţiune a hormonului steroid şi cunoscînd că o mare parte din cancerele umane de sîn conţin receptori de estrogen, o serie de laboratoare au încercat să dezvolte, raţional, medicamente anticanceroase cu activitate selectivă împotriva tumorilor dependente de estrogen.

Introducerea unei grupări de azotiperită în poziţia 2 sau 4 a hormonului estrogenic natural determină scăderea afinităţii de legătură faţă de receptorul estrogenic citoplasmatic printr-un factor între 10 şi 100, în comparaţie cu structura nesubstituită. Totuşi, substituenţii la o distanţă mai mare de grupele hidroxil, aparent, au o influenţă mai redusă asupra afinităţii receptorului pentru derivaţii de hexestrol cu catena laterală substituită. Pe baza relaţiei dintre structură şi afinitatea receptorului s-a introdus o grupă de azotiperită în poziţia 6 a estradiolului pentru a se obţine un compus de alchilare cu o afinitate de receptor menţinută a moleculei suport, estradiol cu acţiune anticanceroasă. Compusul s-a sintetizat de la estradiol ca materie primă de bază, introducîndu-se funcţia amino în poziţia 6 a steroidului, prin intermediul unui derivat 6 ceto (care ar putea fi obţinut prin oxidarea estradiolului diacetilat cu oxid de crom), în final obţinîndu-se sub formă de clorhidrat ca urmare a trasformării grupelor hidroxietil în cloretil prin hidrogenare catalitică. Noul produs se obţine în randament de numai 5% din materia primă de bază.

HAMACHER, H. şi CHRIST, E., Arzneim.-Forsch./Drug. Res., **33**, nr. 3, mart. 1983, p. 347—352.

M. M.

INGINERIE CHIMICĂ

Posibilităţi de economie de energie cu generatori de abur sau apă fierbinte. Penuria de energie este un fapt şi devine o problemă de interes mondial. Un generator de abur sau de apă fierbinte trebuie să fie capabil să producă abur de înaltă valoare la un preţ scăzut. Generatorul Clayton de abur şi apă fierbinte, de exemplu, are toate proprietăţile dorite de eficienţă pentru a reduce cheltuielile de încălzire. Eficienţa creşte chiar la grade de încărcare mai mici ale cazanului. Prin durate mici de încălzire, cheltuielile de energie pot fi reduse cu pînă la 12%. Economii de 5—15% din preţul combustibilului pot fi realizate prin-utilizarea de schimbători de căldură în sisteme în care condensatul fierbinte, evacuat, poate fi valorificat. Aceasta se poate realiza foarte uşor la sistemul Clayton. Astfel rezultă următoarele avantaje: eficienţă bună, principiul de contracurent, construcţie compactă, încălzire rapidă, sistem de condensat închis. Boilerele cu căldură reziduală, de aceeaşi construcţie, valorifică căldura reziduală, care altfel s-ar pierde.

KRUG, H. J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **85**, nr. 5, mai 1983, p. 199—201

A. W

Calculul variaţiilor temperaturii în procesul de conversie a CO cu H_2O. A fost dedusă ecuaţia pentru determinarea capacităţii calorice a amestecului de vapori-gaz format din vapori de apă şi oxid de carbon, în funcţie de temperatură şi de raportul volumetric vapori: gaz. S-a fundamentat şi s-a formulat de asemenea ecuaţia pentru calculul creşterii de temperatură în masa amestecului de reacţie în funcţie de conţinutul iniţial de CO în gazul uscat iniţial şi de gradul de conversie a CO la un moment dat. Se dau exemple de calcul.

LOBOIKO, A. I. şi OSTAPENKO, O. V., Ucr. Him. J., **49**, nr. 5, mai 1983, p. 483—485.

G. G

Calcularea aproximativă a curbelor de străpungere pentru cazul adsorbţiei unor amestecuri binare. Pentru descrierea matematică a comportării la străpungere, în cazul adsorbitoarelor cu pat fix, există o mulţime de modele, care, însă, se referă în majoritatea cazurilor, la adsorbţia unui singur component. Autorul prezintă o metodă pentru stabilirea curbelor de străpungere a amestecurilor binare, în cazul unui adsorbitor cu pat fix. Această metodă este o extindere a modelului de cinetică de reacţie în cazul adsorbţiei unui singur component. La această extindere s-a pornit de la premisa că respectivele curbe de străpungere ale celor două componente pot fi calculate ca şi curbele de străpungere la adsorbţia unei singure componente, dacă parametrii de intrare sînt modificaţi conform condiţiilor adsorbţiei unui amestec. Modelul propus permite luarea în consideraţie a influenţei difuziunii prin peliculă, a difuziunii interne şi a dispersiei axiale asupra formei curbelor de străpungere. Premise pentru aplicabilitatea metodei de calcul propuse sînt existenţa unei migrări staţionare de zonă („constant pattern") şi formarea unei zone-platou între zonele de adsorbţie ale celor două componente. Se discută aplicarea metodei de calcul la sistemul benzen—toluen—cărbune activ B 4.

WORCH, E., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 4, apr. 1983, p. 206—208.

E.B.

Studiul combustiei în flăcări laminare. Se face o trecere în revistă a rezultatelor experimentale obţinute în studiile asupra chimiei combustiei, mai ales în ce priveşte arderea cu preamestecare, care este reinterpretată calitativ în lumina mecanismului nucleaţiei funinginei, recent propus în literatură. Este ilustrat de asemenea un studiu preliminar al difuziunii flăcării formate pe un film orizontal de combustibil. Structura acestei flăcări a fost determinată pe cale experimentală şi analitic. Profilele experimentale ale temperaturii şi concentraţiei speciilor peste stratul limită sînt în bun acord cu modelul analitic bazat pe formularea Shvab-Zeldovich, în care contribuţia în bilanţul termic la perete a transferului de energie radiantă şi conducţia la perete sînt neglijate.

ANDREUSSI, P. şi alţii, Riv. dei Comb., 37, nr. 1, ian. 1983, p. 1—12.

T. S.

Determinarea formei geometrice raţionale a cristalizoarelor clasificatoare. A fost elaborat modelul matematic al unui clasificator ideal de particule şi s-a aplicat acest model pentru cazul particular al unui cristalizor, cu un strat de cristale în suspensie. Au fost deduse ecuaţiile ce descriu corelarea dintre forma geometrică a cristalizoarelor clasificatoare şi parametrii funcţionali ai acestora (productivitatea, dimensiunile cristalelor produsului finit). În baza calculelor, se poate determina forma optimă a utilajului, care asigură obţinerea unui produs cu caracteristici constante.

BAGREEV, A. A., VERIGHIN, A. N., SUPLEAK, I. A. şi MIHALEV, M. F., Izv. VUZ, Him. him. tehn., **26**, nr. 5, mai 1983, p. 622—625.

G. G.

Simularea distilării amestecurilor etanol—apă cu conţinut de săruri. Metodele folosite pentru modelarea distilării amestecurilor care conţin săruri sînt exemplificate pe separarea sistemului etanol—apă saturat cu clorură de sodiu şi, respectiv, acetat de potasiu. În calculul echilibrului lichid—vapori, amestecul lichid care conţine sarea a fost considerat pseudobinar. În cazul clorurii de sodiu,

coeficienţii de activitate au fost calculaţi cu ecuaţia Wilson. Această corelaţie nu poate fi folosită pentru acetatul de potasiu, la care s-au aplicat relaţii empirice pentru estimarea raporturilor de echilibru ale pseodocomponentelor. Pentru rezolvarea setului de ecuaţii ale modelului de distilare a fost dezvoltat un algoritm bazat pe corecţia simultană a fracţiunilor molare şi profilului de temperatură cu metoda Newton-Raphson luîndu-se în consideraţie dependenţa concentraţiei de raporturile de echilibru. Rezultatele simulării sistemului etanol—apă—sare au fost comparate cu cele ale sistemului binar fără sare.

SIKLOS, J. şi alţii, Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 4, 1982, p. 309—316.

T.S.

Modele staţionare şi dinamice, pentru extracţia fracţionată a metalelor. Sînt descrise modelele stării staţionare şi dinamicii separării prin extracţie cu solvent a metalelor într-un extractor „mixer-settler". Profilele staţionare de concentraţie în extractor pentru sistemul lichid—lichid: soluţii apoase de cloruri metalice/acid clorhidric, acid di(2-etilhexil) fosforic în solvent organic au fost calculate folosind două metode; o metodă pas cu pas şi o metodă dinamică. Metoda pas cu pas a fost modificată prin limitarea concentraţiilor pentru fiecare treaptă individuală, garantînd astfel convergenţa metodei spre o soluţie unică. Metoda pas cu pas modificată este corespunzătoare pe un larg domeniu de estimări iniţiale. Sînt ilustrate rezultatele obţinute la separarea prin extracţie a clorurilor de samariu şi europiu.

WASYLKIEWICZ, S. şi KUCIEL, E., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 4, 1982, p. 411—422.

T. S.

Modelarea proceselor de transport la electroliza clorurilor alcaline prin procedeul cu diafragmă. Cunoaşterea proceselor de transport într-o diafragmă este premisa pentru modelarea procesului electrolitic. În articol se arată cum, pe baza teoriei generale a membranelor, se pot calcula repartiţia concentraţiilor în membrană şi concentraţiile în catolit, la electroliza clorurilor alcaline. În continuare se prezintă un procedeu pentru determinarea coeficienţilor de difuziune efectivi din parametrii de funcţionare, care este folosit pentru evaluarea de măsurători pe o celulă de laborator.

SCHLEIFF, M., LEFELD, G. şi MATSCHINER, H., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 4, apr. 1983, p. 193—196.

E. B.

Tendinţe de dezvoltare în ingineria proceselor electrochimice. Sînt prezentate noile dezvoltări din domeniul electrolizei clorurilor alcaline, electrolizei apei şi a electrosintezelor organice. Se arată că pentru micşorarea consumului de energie la electroliză trebuie micşorate părţile ireversibile de tensiune în celulă, supratensiunile şi pierderile de tensiune ohmică. Căutarea unor noi materiale pentru electrozi cu mai bune proprietăţi electrocatalitice şi o stabilitate superioară la coroziune a condus la anozi stabili din punctul de vedere al dimensiunilor, care au găsit aplicaţii largi la electroliza clorurilor alcaline, precum şi la electrolize pentru obţinerea metalelor, la obţinerea cloraţilor, la electroliza apei de mare etc. Minimizarea pierderilor de tensiune ohmică este realizată în celule cu distanţă zero („zero-gap"), şi la electroliza SPE („Solid Polimer Electrolyte"). În electrochimia organică se folosesc adesea electroliţi cu conductibilitate redusă sau sisteme bifazice de electroliţi. Succesele obţinute sînt cauzate în mare parte de cunoaşterea principiilor fundamentale de inginerie electrochimică.

KREYSA, G., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 4, apr. 1983, p. 267—275.

E. B.

Tendinţe de dezvoltare la extrudere cu un singur melc. Extruderele cu un singur melc sînt introduse predominant la prepararea şi confecţionarea de polimeri. Sarcinile principale ale acestor sisteme, din punctul de vedere al ingineriei chimice, sînt granularea termoplastelor, care rezultă la polimerizare sub formă de topituri, cît şi amestecarea cu aditivi, care se adaugă în formă lichidă materialului de bază. Sînt descrise diferitele tipuri de extrudere cu un singur melc (extrudere de plastifiere, extrudere de eliminarea topiturii, extrudere de degazare, cît şi extruderele în cascadă) şi dezvoltările esenţiale legate de acestea. Se constantă că o scădere sensibilă a raportului preţ/performanţă poate fi realizată printr-o descriere analitică, sistematică, a proceselor fundamentale mecanice/termice ale transportului solidelor în diferite zone funcţionale, a plastifierii, amestecării şi omogenizării. De aici au rezultat secţiuni de extrudere optimizate din punct de vedere ingineresc şi / sau energetic. Analize similare asupra sistemului extruder / unealtă pot fi baze pentru modele de procese după care sînt introduse instalaţii de extrudere folosind sisteme de microcomputere, aplicate la controlul parametrilor operaţionali şi obţinerea de date de funcţionare.

FRITZ, H. G., Chem. Ing. Tech., 55, nr. 4, apr. 1983, p. 256—266.

E.B.

Modelarea termoeconomică şi optimizarea unor uscătoare cu convecţie. 6. Uscătoare tunel cu recuperator pentru preîncălzirea aerului proaspăt. La funcţionarea uscătoarelor cu convecţie rezultă de regulă o aprecia bilă cantitate de aer rezidual umed, care, în multe cazuri, prezintă un nivel de temperatură suficient pentru folosirea, recuperativ, a unei părţi de energie antrenată pentru preîncălzirea aerului proaspăt necesar uscătorului. Se propune un model termoeconomic pentru un uscător cu convecţie ideal prevăzut cu un recuperator pentru preîncălzirea aerului proaspăt. Acest model permite stabilirea dimensiunilor optime ale uscătorului şi ale recuperatorului, precum şi condiţiile optime de funcţionare ale întregului sistem. Sînt discutate ecuaţiile propuse şi soluţionarea lor.

MILITZER, K. E. şi DRESSEL, B., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 4, apr. 1983, p. 186—188.

E. B.

Instalaţii de mărunţire în amestecătoare pentru procese chimice. În cazul diferitelor procedee mecanice, termice sau chimice se pune adesea problema mărunţirii unor componente grosiere introduse sau rezultate în timpul desfăşurării procesului. În funcţie de consistenţa componentelor grosiere, ca: mărimea, structura, densitatea specifică, tăria, viscozitatea, casanţa, elasticitatea, sensibilitatea la temperatură, sînt necesare diferite procedee de mărunţire. Asemenea instalaţii de mărunţire sînt de obicei numite pe scurt mori sau mori încorporate. În articol sînt descrise principiile fundamentale pentru amestecătoarele pentru procese chimice ca şi domeniile lor de aplicare. Sînt indicate cîteva probleme ivite la „Scale-up" în cazul amestecătoarelor pentru procese chimice şi morilor încorporate, care trebuie cunoscute cînd se trec rezultatele obţinute la amestecătoare de testare la amestecătoare industriale. Pentru explicarea dificultăţilor care se ivesc în acest caz s-a recurs la un model simplu. În modul acesta se uşurează evaluarea avantajelor şi dezavantajelor unor mori capabile să fie încorporate. În final se fac o serie de propuneri de dezvoltare pentru mori încorporate, în parte aproape de practică, în parte pur teoretice, care să mărească eficacitatea şi să lărgească domeniul de aplicare a morilor.

ENGELS, K., Farbe Lack, **89**, nr. 5, mai 1983, p. 346—351.

E. B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Studiul echilibrelor heterogene în sistemul $W-WCl_6$. Procesele de clorurare a materialelor cu conţinut de wolfram au o deosebită importanţă practică în prelucrarea materialelor secundare cu conţinut de wolfram. S-a stabilit experimental că reacţia dintre wolframul metalic şi hexaclorura de wolfram, WCl_6, la temperaturi de 298—1000 K este însoţită de formarea în faza gazoasă a tetra- şi penta-clorurii de wolfram. În cazul reacţiei directe de cloru-

rare a wolframului metalic cu clor gazos, pentru a se putea obține WCl_6, este necesară utilizarea unui considerabil exces de clor.

NICOLAEV, A. V., DROBOT, D. B. și BIGLOV, R. R., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 5, mai 1983, p. 823—826.

G. G.

Influența parametrilor procesului de sinteză asupra calității fluorurii de magneziu. Fluorura de magneziu se folosește în producția materialelor optice pentru tehnica produselor în infraroșu și, din acest motiv, MgF_2 trebuie să îndeplinească condiții riguroase de puritate. Se prezintă procedeele de obținere ale MgF_2 și se apreciază ca fiind cel mai indicat procedeul bazat pe reacția dintre carbonatul de magneziu și acidul fluorhidric. Se descrie influența parametrilor procesului de sinteză menționat (concentrația HF, aciditatea soluției, temperatura de uscare, condițiile tratamentului termic) asupra calității produsului finit.

ȘAPOVAL, V. I., DIDAȘ, I. N., SEREDENKO, A. S. și LUȚENKO, V. G. Ucr. Him. J., **49**, nr. 5, mai 1983, p. 459—462.

G. G.

Regimul de purificare magnetică al amoniacului lichid de impuritățile de fier. S-a studiat relația dintre conținutul de fier prezent în amoniacul lichid, folosit în producția acidului azotic și gradul de conversie al procesului și s-a dedus ecuația de regresie corespunzătoare. S-a cercetat de asemenea influența vitezei de filtrare asupra gradului de purificare al amoniacului lichid de impuritățile de fier conținute.

SANDULEAK, A. V., SEPEL, N. I., IAȚKOV, N. V. și R. D. BARTOSEVICI, Izv. VUZ, Him. him. tehn., **26**, nr. 5, mai 1983, p. 592—594.

G. G.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Studiul magnetochimic al titanatului de bariu aliat cu oxid de ytriu. Titanatul de bariu, $BaTiO_3$, prin aliere cu oxizii pămînturilor rare capătă o serie de proprietăți noi, deosebit de valoroase, cum sînt: trecerea printr-un maximum de susceptibilitate magnetică, treceri de tipul dielectric-semiconductor, apariția unui coeficient termic pozitiv în apropierea punctului Curie. S-a stabilit că aceste proprietăți devin deosebit de pregnante prin alierea $BaTiO_2$ cu oxid de yttriu, Y_2O_3, datorită formării la temperaturi ridicate a compusului $YTiO_3$, urmată de dizolvarea acestuia în $BaTiO_3$.

LEONOV, A. I., KVANTOV, M. A. și KOSTIKOV, I. P., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 5, mai 1983, p. 799—802.

G. G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Alierea peliculelor epitaxiale de siliciu cu indiu. Pentru întîia dată s-a demonstrat experimental posibilitatea folosirii compușilor organici ai indiului pentru alierea peliculelor epitaxiale de siliciu, obținute din monosilani. În cazul folosirii tripropilindiului se obțin pelicule de siliciu avînd o rezistență specifică minimă de 1—3 ohm.cm. Concentrația maximă a indiului introdus în pelicule este de 1.10^{17} atom/cm^3.

Tratamentul termic la 1200 K a peliculelor epitaxiale, în atmosferă de hidrogen sau argon, duce la o scădere considerabilă a valorii rezistenței superficiale.

LAPIDUS, I. I., DUTKINA, T. A., MALÎȘEV, V. A. ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 5, mai 1983, p. 711—713.

G. G.

Denitrarea acizilor reziduali de la nitrare. Mecanismul și conducerea procesului. La obținerea de nitrocompuși aromatici și explozivi rezultă o cantitate mare de acizi de nitrare, numiți și acizi reziduali. Aceștia sînt amestecuri de acid sulfuric, acid azotic, acid azotos și apă, care mai conțin și compuși organici (nitrocompuși). Scopul cercetărilor autorilor a fost ca, la un consum redus de materiale și de energie, să purifice acidul sulfuric în măsură să corespundă calitativ cerințelor de folosire, iar acidul azotic să poată fi din nou introdus în procesul de nitrare. Prelucrarea acizilor reziduali se face pe cale distilativă cu vapori de apă și adaos de aer. Acest proces este discutat, iar din multitudinea de reacții chimice care au loc se deduce un mecanism de reacție posibil. Cercetările efectuate au permis stabilirea următorilor parametri de lucru, respectiv condiții de proces: raportul dintre cantitatea de acizi reziduali și cantitatea de vapori de apă să fie 7—8, ceea ce corespunde la circa 133 kg vapori de apă/t acid rezidual; raportul dintre acid rezidual și aer să fie 10:1, ceea ce corespunde la circa 77 m^3 N/t acid rezidual: temperatura vaporilor de apă și a aerului să fie 150°C. Avantajele realizate sînt: cantitatea mai mică de vapori de apă mărește conținutul de acid sulfuric în acidul denitrat, dă un acid azotic de circa 55% și nu permite formarea de monoxid de azot; adaosul de aer mărește concentrația acidului sulfuric cu circa 2% și nu mai face necesară adăugarea de antispumanți.

BORN, D., PREISS H. și WINKLER, E., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr.4, apr. 1983, p. 203—205.

E. B.

Optimizarea randamentului la sinteza trioxanului. Trioxanul, trimerul ciclic al formaldehidei, se obține prin distilarea unei soluții apoase de formaldehidă, în prezența catalitică a unui acid nevolatil (acid sulfuric, fosforic, *p*-toluensulfonic și rășini schimbătoare de ioni). Determinarea nivelelor optime ale variabilelor de proces, concentrația de formaldehidă și acid *p*-toluensulfonic s-a făcut cu ajutorul unor experimente factoriale 3^3. Aceste valori s-au stabilit a fi de 57,6% aldehidă formică și 12,7% acid, conducînd la un randament maxim de 56,1 g trioxan format din 100 g formaldehidă. S-a studiat formarea de produse secundare din reacție și se propune un mecanism de formare a acestora.

CHANDRASHEKARA, M. N. și CHANDA, M., Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 4, 1982, p. 317—325.

T. S.

MEDICAMENTE

Importanța controlului de proces pentru calitatea medicamentelor. În vederea obținerii unor medicamente și produse farmaceutice calitativ superioare, controlul permanent pe parcursul fluxului tehnologic s-a impus tot mai mult, în anii '70 fiind prevăzut într-o serie de farmacopee. Autorul relatează cerințele și determinările prevăzute în diverse farmacopee în vederea asigurării calității medicamentelor și necesitatea aplicării regulilor de bună practică în fabricația medicamentelor (GMP), recunoscute pe plan internațional ca un standard pentru fabricația corectă a produselor farmaceutice. Se precizează în ce constă controlul de proces, potrivit unor diferite opinii, arătîndu-se că acesta, în general, cuprinde o serie de determinări de la introducerea materiilor prime în procesul de fabricație, pe parcursul fluxului tehnologic, pînă la obținerea produsului finit și ambalarea acestuia. Se explică, prin exemplificări, diferențierea între controalele de proces fizico-chimice, tehnice și biologice, prezentîndu-se grafic poziția controalelor de proces în diagrama funcțională a calității în producția farmaceutică, integrarea acestora în procesul de fabricație a comprimatelor și controalele fizico-chimice, în procesul tehnologic de obținere a preparatelor injectabile. Metodele și determinările pentru îndepărtarea sau prevenirea contaminării microbiologice se prezintă tabelar, arătîndu-se importanța acestora în controlul de proces; rezultatele obținute prin controlul a circa 250 substanțe farmaceutice active și excipienți în peste 5500 șarje indică faptul că riscul contaminării microbiologice a materiilor prime farmaceutice nu este atît de

mare ca acum cîţiva ani în urmă, datorită aplicării controlului de proces.
KRÜGER, D., Drugs Made in Germany, **26**, nr. 1, 1983, p. 7—15.
M. M.

Studii privind cinetica eliberării medicamentului din matrice de pelete. Modelul descris, care se referă la eliberarea unui medicament din matrice de pelete, porneşte de la ideea că la faza de difuziune propriu-zisă, aşa cum este descrisă de Higuchi, se adaugă două faze de dizolvare de viteze diferite. Aceasta are drept consecinţă faptul că valorile procentuale de punere în libertate influenţează mai rapid sau mai încet faza de dizolvare şi pot modifica raportul celor două faze una faţă de alta cu ajutorul factorilor care influenţează procesul de dizolvare. Se prezintă diferite posibilităţi de combinaţie de pelete cu diametre diferite. Masa de substanţă activă pusă în libertate pe unitatea de timp şi raportul dintre eliberarea rapidă pînă la încetinirea acesteia, în faza de dizolvare, poate fi influenţată simţitor pe această cale. În faza de difuziune propriu-zisă, calea de difuziune reprezintă factorul cel mai mare de nesiguranţă. Se arată că, iniţial, eliberarea nu este limitată de viteza de difuziune a moleculelor de medicament în soluţie dar este influenţată de viteza de dizolvare, demonstrîndu-se modul cum dozele de eliberare iniţială şi pe parcurs depind de suprafaţa totală şi conţinutul în medicament al peletelor.
MÜLLER, F. şi LAICHER, A., Pharm. Ind., **45**, nr. 2, febr. 1983, p. 189—192.
M.M.

Granulare printr-un sistem de transport pneumatic. În vederea scurtării timpului de acoperire se studiază granularea unei pulberi de amidon de porumb cu lactoză conţinînd ca principiu activ un agent antitumoral, 5—fluoruracil, printr-un sistem de transport pneumatic, comparativ cu metoda convenţională de granulare (în strat fluidizat). Se constată că o serie de factori, ca: influenţa vitezelor şi presiunilor de pulverizare, temperaturile aerului din interior şi concentraţiile soluţiei liante, nu influenţează în mai mare măsură procesul tehnologic în acest caz. Ca material de granulare a fost utilizat: Avicel PH-301 (datorită densităţii sale foarte mici), hidroxipropilceluloză, amidon de porumb şi lactoză. Se consideră că în timpul aglomerării granulele se aşază în interiorul tubului de transport, în jurul lui, la viteză mare, lovindu-se de tub sau una de alta. 5 — Fluoracilul a fost extras cu metanol din granule şi extractul apos a fost analizat prin cromatografie de înaltă presiune. Variaţia conţinutului în principiu activ — potrivit înălţimii piculi de pe cromatogramă corespunzătoare benzii de absorbţie — a fost estimată la mai puţin de 10%.

Granularea cu ajutorul sistemului de transport pneumatic nu conduce la formarea de granule mari, dar mecanismul ei este foarte simplu şi prezintă avantajul că dă posibilitatea de obţinere de granule cu densităţi net mai mari şi cu o formă mai rotundă decît cele obţinute prin metoda convenţională. Acest din urmă avantaj este necesar unor agenţi antitumorali cu formă aciculară sau de natură hidrofobă în vederea condiţionării de medicamente sau unei dozări uşoare.
HIGASHIDE, F. şi MIYAGISHIMA, A. Pharm. Ind., **45**, nr. 3, mart 1983, p. 304—306.
M. M.

Studii asupra comprimării directe a preparatelor farmaceutice. 12. Pancreatina g) Acoperirea cu peliculă. Principiul acoperirii comprimatelor de pancreatină cu o peliculă implică pulverizarea soluţiei de polimer generatoare de peliculă într-un solvent cu unul sau mai multe componente, asupra unui strat de comprimate în mişcare, solventul evaporîndu-se rapid în timpul procesului de acoperire.

Studiul efectuat de autori în vederea precizării influenţei solvenţilor uzuali la acoperirea cu peliculă asupra activităţilor enzimatice ale comprimatelor de pancreatină, stabilirii unei formule adecvate a peliculei în vederea mascării mirosului neplăcut cu minim de modificare a timpului de dezagregare, analizării eliberării enzimelor şi evaluării stabilităţii lor la scurt timp după acoperire şi după stocarea comprimatelor acoperite, reliefează că: metanolul, diclormetanul şi apa au o acţiune marcantă destructivă asupra activităţilor enzimatice în timp ce acetona, cloroformul şi izopropanolul sînt solvenţi potriviţi pentru procesul de acoperire cu peliculă a comprimatelor de pancreatină; acoperirea cu hidroximetilceluloză şi polietilenglicol influenţează în mică măsură timpul de dezagregare a comprimatelor; timpul de dezagregare a formei galenice obţinute este comparabil cu cel al comprimatelor plane; procesele de acoperire enterosolubilă sau gastrosolubilă nu influenţează pronunţat pierderea activităţii enzimatice a amilazei în timp ce în cazul lipazei, aceastea conduc la pierderi de activitate cuprinse între 5 şi 25%; depozitarea la 37°C cauzează pierderi însemnate în timp ale activităţii enzimelor, în cazul comprimatelor acoperite cu polietilenglicol şi polivinilpirolidonă; cea mai potrivită peliculă de polimer gastrosolubil pentru comprimatele de pancreatină s-a dovedit a fi cea alcătuită din hidroxipropilmetil-celuloză, datorită timpului de dezagregare şi vitezei de dizolvare comparabile cu cele ale comprimatelor neacoperite şi asigurării stabilităţii enzimelor la scurt timp după procesul de acoperire şi după stocare la temperatura de 37°C.
GRAF E. şi colab. Pharm. Ind., **75**, nr. 3, mart. 1983, p. 295—299.
M. M.

Corelaţii între creşterea timpului de topire a supozitoarelor şi proprietăţile bazei grase tari. În cadrul procesului de cristalizare a unei mase de grăsimi solide, gliceridele şi trigliceridele cristalizează izomorf şi se pot schimba între ele în reţeaua cristalină, fără modificarea structurii lor în general. Aceasta a permis ca prin cercetări cu difracţie de raze X să se constate, atît la bazele sărace în gliceride parţiale cît şi la cele bogate, existenţa a trei modificări: α, β', şi β_i. În procesul de topire, gliceridele parţiale au un punct de topire mai ridicat decît trigliceridele corespunzătoare, din cauza formării parţiale a unor amestecuri eutectice între diferitele gliceride din grăsimile solide. În cazul în care conţinutul de gliceride parţiale este foarte ridicat se formează modificări stabile cu puncte ridicate de topire care fac ca supozitorul să necesite un timp îndelungat de topire. Stabilitatea timpilor de topire se poate îmbunătăţi prin adăugare de lecitină de soia. Întărirea supozitoarelor poate fi evitată prin maleabilizarea acestora şi printr-o depozitare la temperatură scăzută — care determină stabilizarea lor la nivelul modificării stabile β_i şi nu la cel al modificării metastabile β'.

Se discută analiza mecanismului acţiunii lecitinei de soia studiat prin difracţie cu raze X şi analiză termodiferenţială. Rezultatele experimentărilor cu supozitoare comerciale şi cu bază pură de supozitoare au reliefat că bazele cu puncte de topire medii şi ridicate manifestă creşteri considerabile ale timpului de topire pe cînd bazele cu puncte de topire scăzute prezintă modificări mici ale acestui parametru.
THOMA, R. şi SERNO, P. Pharm. Ind., **45**, nr. 2, febr. 1982, p. 192—196
M. M.

LACURI ŞI VOPSELE

Evaluarea automatizată a repartiţiei granulometrice a pigmenţilor şi raportul direct cu capacitatea de mascare a pigmenţilor de rutil. Microscopia electronică reprezintă singura posibilitate de cercetare a stării de repartiţie a particulelor de pigmenţi cu diametre mai mici de circa 0,2—03 μm, în pelicule de lacuri întărite. Evaluarea pe cale automată a repartiţiei granulometrice a particulelor prezintă o mare economisire de timp în comparaţie cu evaluarea manuală sau semiautomată. Autorii descriu funcţionarea unui aparat de numărare, pe cale automată, a particulelor şi un procedeu de evaluare a rezultatelor. Liantul folosit pentru stabilirea corelaţiei între repartiţia granulometrică a particulelor şi proprietăţile optice ale peliculelor a fost o răşină acrilică obişnuită. S-au folosit trei lacuri bogate în solide („high solide") şi ca pigmenţi, cinci tipuri de rutil. La cercetările cu pigmenţi albi de rutil a rezultat că metoda de evaluare poate fi aplicată cu suficientă exactitate şi la

sisteme puternic floculate, evaluarea repartiţiei particulelor fiind posibilă cu ajutorul reţelei de probabilitate. Cu ajutorul acestei reţele se poate determina inclinarea repartiţiei. Înclinarea se găseşte, în primă aproximaţie, în corelaţie liniară cu capacitatea de mascare a pigmenţilor albi. Ea este, însă, o mărime în mare măsură independentă de concentraţia volumară a pigmentului.

WINKLER, J. şi DULONG, L., Farbe Lack, **89**, nr. 5, mai 1983. p. 332—339.

E. B.

PETROCHIMIE

Conservarea energiei în procesele de producere a uleiurilor lubrifiante. Au fost efectuate experimente pentru studierea posibilităţilor de intensificare şi modernizare a producţiei de uleiuri lubrifiante mai ales în scopul dezvoltării tehnologiilor cu consum energetic redus şi înlocuirii solvenţilor de extracţie utilizaţi. În experimentele de extracţie cu solvent s-au folosit fracţiuni parafinice uşoare şi medii, fracţiuni deparafinate şi de la hidrocracare. Se ajunge la concluzia că furfurolul poate fi înlocuit avantajos cu N-metil-2-pirolidona, la raporturi ulei/solvent mai mici rezultînd indici de vîscozitate şi randamente identice sau mai mari. Cantitatea de solvent recuperat din rafinat şi extract a fost mai mică, iar reducerea consumului energetic în noul proces este aperciabilă.

GARDOS, GY. şi alţii, Hung. J. Ind. Chem., **10**, nr. 3, 1982, p. 257—266.

T. S

DIVERSE

Suspensiile în ulei ale hidroxizilor şi carbonaţilor de metale, ca lubrifianţi în modelarea metalelor. Utilizarea lubrifianţilor solizi reprezintă o veche practică industrială. Astfel, materiale ca grafitul, mica şi albul de plumb se folosesc de mulţi ani. Cerinţele superioare ale tehnicii moderne au dus la preferarea, drept lubrifianţi solizi, a disulfurii de molibden şi a grafitului, în domenii speciale recurgîndu-se pentru lubrifiere la diverşi compuşi de W. Ta, Nb, B şi Pb, la fluoruri anorganice, metale moi, sticlă şi acoperiri organice. Se simte nevoia elaborării unui lubrifiant solid, a cărui acţiune să egaleze, în ce priveşte reducerea frecării şi a uzurii, stabilitatea , capacitatea de prelungire a duratei de funcţionare, economicitatea şi multiplele utilizări. MoS_2 şi grafitul şi care să se îndepărteze cu uşurinţă de pe piesa prelucrată. În acest scop, la institutele SZKFI şi GII din R.P. Ungaria a fost pus la punct un lubrifiant solid alb, care a fost verificat în laborator şi prin experienţe de uzină. Acest lubrifiant posedă următoarele caracteristici în domeniul tehnicii de modelare: (a) un factor de frecare scăzut şi proprietăţi accentuate de împiedicare a gripării; (b) conductibilitate termică medie: (c) bună aderenţă atît pe suprafeţe netede, cît şi pe cele rugoase şi fosfatate; (d) aplicare cu uşurinţă (pulverizare, pensulare, vopsire, prin vibrare, prin scufundare; (e) lubrifiantul rămas pe piesa prelucrată asigură o protecţie temporară contra coroziunii ; (f) avantaje şi sub aspectul îndepărtării de pe piesă.

VÁMOS, E., ZAKAR, A. şi SOMFAI, K., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, (79), nr. 8, 11 mai 1983, p. 231—234.

A. W.

Membrane în ingineria proceselor medicale. Actualmente, membranele au trecut de la un obiect al cercetării ştiinţifice la o industrie. Dezvoltarea membranelor sintetice şi a proceselor în membrane este stăpînită de chimişti din domeniul polimerizării şi ingineri tehnologi, în timp ce la începutul cercetării membranelor, cei care se ocupau cu membrane au fost medici, biologi şi, eventual, fizicieni. În articol se discută structura membranelor sintetice (membrane sintetice microporoase simetrice, membrane sintetice microporoase asimetrice, membrane omogene) şi forţele şi fluxurile de masă în membrane sintetice (transportul printr-o membrană poroasă ideală sub forţa unei diferenţe de concentraţie, respectiv de presiune, şi transportul printr-o membrană de solubilitate ideală sub forţa unui gradient de presiune sau de concentraţie). Ca exemplu pentru introducerea membranelor în medicină a fost ales rinichiul artificial. După ce se discută funcţiunile rinichiului natural, se arată la rinichiul artificial diferite probleme legate de hemodializă, hemofiltrare şi hemodiafiltrare. Un alt exemplu de folosire a membranelor sintetice în medicină îl reprezintă plasmaforeza. În final se discută unele probleme de inginerie chimică la procese de filtrare clinice.

CHMIEL, H., STRATHMANN, H. STREICHER, E. şi SCHNEIDER, H., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 4, apr. 1983, p. 282—292.

E. B.

Studiul cantitativ al relaţiei dintre stuuctura şi activitatea unor n,n'-dibenzoil-1,2-di-(4-piidil)-etilendiamine. În vederea determinării activităţii analgezice s-a utilizat un parametru A definit prin raportul dintre activitatea analgezică a compusului şi activitatea analgezică a dextropropoxifenului dînd valoarea 1 acestuia din urmă. Parametrul farmacologic pentru activitatea antiinflamatoare, RP, s-a definit ca un raport dintre efectul antiinflamator al compusului şi efectul antiinflamator al dexametazonei. Modelul utilizat pentru găsirea ecuaţiei matematice care să exprime relaţia dintre structură şi activitate este unul din cele Hansch-Fujita. Activitatea analgezică s-a exprimat prin ecuaţia:

$$A = 0{,}3326 + 1{,}152$$

$$n = 8;\ r = 0{,}93;\ s = 0.05;\ F = 40{,}26$$

Introducerea parametrilor Vw şi π conduce la alte două ecuaţii, fiecare cu 99% însemnătate:

$$A = 0{,}325\sigma - 0{,}001\ Vw + 1{,}173\ A = 332\sigma - 0{,}014\pi + 1{,}162$$

$$n = 8\ \ r = 0{,}94;\ s = 0{,}05;\ F = 22{,}07\ \ n = 8;\ r =$$

$$= 0{,}94;\ s = 0{,}05;\ F = 20{,}89$$

Activitatea antiinflamatorie s-a exprimat prin ecuaţia:

$$RP = 0{,}684\sigma + 0{,}646$$

$$n = 8;\ r = 0{,}68;\ s = 0{,}27$$

din care, prin utilizarea altor variabile pentru opt compuşi, se obţin alte ecuaţii.

Din studiul efectuat reiese că activităţile analgezice şi antiinflamatoare N,N'-dibenzoil-1,2-di (4-piridil)etilendiaminelor *p*-substituite în ambele cicluri benzenice sînt o funcţie a efectelor electronice. Introducerea altor parametri modifică corelaţia; astfel activitatea analgezică a acestor tipuri de compuşi depinde de efectul lipofilic, în special la acei compuşi cu valoare negativă a parametrului π. Cel mai bun compus din această serie ar trebui să fie unul cu valoare mare pentru σ şi o valoare foarte scăzută pentru π.

În privinţa activităţii antiinflamatoare împotriva ovalbuminei, introducerea de parametri diferiţi de cei electronici nu ar trebui să influenţeze pozitiv corelaţia.

Se prezintă tabelar valorile calculate ale activităţilor analgezice şi antiinflamatoare ale compuşilor din seria N,N'-dibenzoil, 1,2-di-(4-piridil) etilendiaminelor.

BRANA, M. F. şi colab., Arzneim.-Forsch./Drug Res., **33**, nr. 3, mart. 1983, p. 356—358,.

M. M.

Indicatori tehnico-economici '80

60. *POLICLORURA DE VINIL*

a. **Procedeul Hoechst**

Acest procedeu permite obţinerea policlorurii de vinil prin polimerizarea în suspensie a clorurii de vinil, în proces discontinuu. Autorii procedeului susţin că, în comparaţie cu procedeele convenţionale, acest procedeu prezintă o serie de avantaje ca: investiţii reduse, costuri de producţie mici, manoperă redusă, produse finite de calitate superioară, siguranţă în funcţionare şi deşeuri nepoluante.

În acest procedeu discontinuu de polimerizare în suspensie, clorura de vinil monomer este fin dispersată, în apă, cu ajutorul unui coloid protector. Odată realizată suspensia, polimerizarea are loc cu ajutorul unui agent de activare, la o temperatură corespunzătoare. Căldura de reacţie degajată în timpul polimerizării (circa $1{,}5 \times 10^6$ J/kg) este preluată, datorită echipării reactorului cu un sistem special de amestecare şi răcire.

Şlamul format în reactorul de polimerizare este evacuat într-un rezervor intermediar, de unde este trimis la o instalaţie de degazare intensivă, pentru separarea monomerului nereacţionat, care este recuperat şi reciclat.

Din şlamul degazat, polimerul este separat de apă prin centrifugare. Pulberea de polimer este uscată cu ajutorul unui uscător cu aer cald în pat fluidizat, iar după uscare este transportat pneumatic în silozul de depozitare.

Consumurile specifice pe tona de policlorură de vinil pulbere, inclusiv degazarea şi recuperarea monomerului sînt următoarele:

— clorură de vinil, kg	1005
— apă deionizată, m^3	2,2
— chimicale, (mărci în preţuri 1981)	25
— abur, kg	1100
— apă de răcire, m^3	120
— energie electrică, kWh	220
— azot, Nm^3	30
— aer comprimat, Nm^3	500

Pentru obţinerea unor sorturi speciale de policlorură de vinil cu o mare rezistenţă la şoc, policlorura de vinil obţinută prin polimerizare în suspensie în condiţii deosebite este amestecată, într-un utilaj special destinat acestui scop, cu polietilenă clorurată. Din asemenea amestecuri, se obţin, prin presare, articole cu proprietăţi mecanice şi termice deosebite şi cu rezistenţă bună la acţiunea agenţilor atmosferici, aşa încît se utilizează la confecţionarea unor obiecte folosite în exterior (uşi, ferestre etc.).

Procedeul descris a fost aplicat pînă la începutul anului trecut în instalaţii industriale a căror capacitate totală de producţie a fost de 260 000 t/an, pentru policlorura de vinil în suspensie de uz general şi de 60 000 t/an, pentru clorura de vinil cu mare rezistenţă la şoc.

b. **Procedeul Mitsui Toatsu Chemicals**

Acest procedeu de obţinere a policlorurii de vinil, prin polimerizare în suspensie, se caracterizează prin faptul că permite obţinerea unei game largi de sorturi de polimeri, de calitate superioară, folosind un reactor de mare capacitate, echipat cu dispozitive de autoblocare şi o metodă unică de răcire, care nu mai face necesară o instalaţie de frig, pentru răcirea apei.

Folosirea unui reactor de capacitate mare cu un sistem special de răcire şi cu dispozitive de antiblocare duce la creşterea productivităţii reactorului. Deşi procesul de polimerizare este discontinuu, el decurge automat, asigurîndu-se, în paralel cu o manipulare uşoară a instalaţiei, şi o uniformitate a calităţii produsului, de la o şarjă la alta.

Tehnologia nou aplicată de eliminarea monomerului şi de recuperarea lui duce la obţinerea, în condiţii eficiente, a unui polimer, care satisface cele mai exigente reglementări.

Procedeul constă în introducerea automată în reactor a apei deionizate, a agenţilor emulsionanţi, a catalizatorului şi a monomerului. După încălzirea masei de reacţie la temperatura de lucru şi la presiunea de 7—11 at, începe polimerizarea. După terminarea reacţiei, monomerul nereacţionat, sub formă de gaz, este evacuat, iar şlamul conţinînd polimerul în suspensie este centrifugat. Polimerul, sub formă de pulbere, este uscat cu ajutorul unui uscător cu pat fluidizat şi apoi este trimis la silozul de depozitare, iar monomerul este purificat şi recuperat.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de policlorură de vinil sînt următoarele:

— clorură de vinil, kg	1 010
— chimicale, $ (1981)	9
— abur, t	1
— energie electrică, kWh	200
— apă de răcire, m^3	110

La începutul anului 1982 procedeul era prevăzut a fi aplicat industrial în şapte instalaţii în curs de montaj.

61. *OXIDUL DE PROPILENĂ*

a. **Procedeul Bayer**

Acest procedeu permite obţinerea oxidului de propilenă din propilenă şi apă oxigenată prin intermediul acidului perpropionic.

În acest procedeu, acidul perpropionic se obţine prin tratarea acidului propionic cu o soluţie de apă oxigenată, în prezenţa acidului sulfuric.

Din masa de reacţie acidul perpropionic rezultat se separă prin extracţie, cu ajutorul unui solvent organic inert. Faza apoasă ce rămîne de la extracţie şi care conţine acid sulfuric şi apă oxigenată este concentrată şi recirculată la reactorul de acid perpropionic.

Extractul organic conţinînd acid perpropionic este spălat cu apă într-un scruber şi, apoi, acidul perpropionic este separat prin distilare azeotropă. Soluţia apoasă concentrată de acid perpropionic, rezultată de la distilarea azeotropă, se tratează cu propilena, cu formare de propilenoxid şi acid propionic. Oxidul de propilenă astfel rezultat se extrage din amestecul de reacţie, prin următoarele operaţii:

— o predistilare pentru eliminarea excesului de propilenă nereacţionat;

— separarea oxidului de propilenă de solvent şi de acid propionic;

— separarea şi recuperarea solventului şi a acidului propionic;

— reciclarea excesului de propilenă.

Procedeul descris a fost experimentat, timp de mai mulţi ani, într-o instalaţie-pilot, care a permis determinarea unor parametri optimi de lucru. Astfel, randamentul în oxid de propilenă faţă de propilenă este de 100%, din proces nerezultînd produse secundare. Din punctul de vedere al protecţiei mediului înconjurător, noul procedeu este foarte curat, eliminîndu-se astfel neajunsurile procedeelor convenţionale, care dau ca subproduse: clorul, clorura de calciu şi produse clorurate. Apa reziduală rezultată din proces se epurează cu uşurinţă, prin procedee biologice uzuale.

Autorităţile de stat vest-germane au analizat procedeul din punctul de vedere al pericolului de explozie, avizîndu-l favorabil.

Procedeul nu a fost aplicat încă industrial, compania proiectînd o instalaţie cu o capacitate de producţie de 150 000 t, care nu a fost încă trecută în execuţie.

b. **Procedeul Lummus**

Acest procedeu permite obţinerea oxidului de propilenă din propilenă, cu ajutorul clorului. Prin reciclarea soluţiilor de clorură de sodiu printr-o instalaţie de electroliză, autorii procedeului afirmă că acest procedeu nu creează probleme din punctul de vedere al mediului înconjurător.

Ei susţin, de asemenea, că acest procedeu permite şi obţinerea altor oxizi ai olefinelor, ca epiclorhidrină, oxid de butilenă şi oxid de stiren prin înlocuirea propilenei cu olefina corespunzătoare.

În acest procedeu, *terţ*-butil-hipocloritul se obţine prin tratarea *terţ*-butanolului cu clor şi hidroxid de sodiu. După separarea fazelor, stratul apos, conţinînd o soluţie concen-

trată de clorură de sodiu este trimis la purificare, în timp ce stratul organic este tratat cu propilenă şi apă, cu formarea de propilenclorhidrină şi *terţ*-butanol. După separarea fazelor, apa este reciclată iar propilenclorhidrina existentă în faza organică este saponificată cu hidroxid de sodiu, cu formare de oxid de propilenă, care este apoi separat şi purificat. Butanolul terţiar este recirculat la clorurare iar soluţia de clorură de sodiu, după purificare, este trimisă la instalaţia de electroliză. Subprodusele organice clorurate rezultate din purificare sînt incinerate.

Ţinînd seamă de faptul că procedeul descris poate folosi clorul umed, aşa cum rezultă din celulele de electroliză, instalaţia de electroliză nu trebuie echipată cu utilajele necesare uscării şi lichefierii clorului şi nici cu instalaţii de purificare şi concentrarea soluţiilor de hidroxid de sodiu. Toate gazele reziduale rezultate, inclusiv hidrogenul, sînt incinerate împreună. Gazele de ardere rezultate sînt spălate cu apă într-un scruber, iar soluţia de acid clorhidric obţinută este utilizată în proces.

Consumurile specifice de materii şi utilităţi pe tona de oxid de propilenă sînt următoarele:

— propilenă, kg	800
— chimicale şi *terţ*-butanol, $ (1981)	53
— energie electrică, kWh	4400

Din datele publicate nu rezultă în cîte instalaţii este aplicat acest procedeu.

c. **Procedeul Daicel Chemical Industries**

Acest procedeu permite obţinerea oxidului de propilenă şi a acidului acetic, prin epoxidarea propilenei cu acid peracetic.

În acest procedeu, se folosesc trei reactoare montate în serie, special proiectate pentru procesul de peroxidare şi în care reacţia are loc la temperaturi între 50 şi 80°C şi la presiuni între 9 şi 12 at. În aceste reactoare, se introduc continuu propilena şi o soluţie de acid peracetic de 30% şi acid acetic de 10—15% în acetat de etil, precum şi un stabilizator. De-a lungul a 2—3 ore, 97—98% din cantităţile de acid paracetic introduse reacţionează cu propilena, formînd oxidul de propilenă şi acidul acetic, cu un randament de 90%. Din ultimul reactor produsele de reacţie sînt introduse într-un striper şi distilate la presiuni de 1,3—5 at. Pe la partea superioară a striperului se separă un amestec de oxid de propilenă şi propilenă nereacţionată iar pe la baza striperului se evacuează un amestec de acetat de etil şi acid acetic.

Amestecul de oxid de propilenă şi propilenă este lichefiat prin răcire şi comprimare, şi apoi trimis la o coloană de stripare a propilenei, care funcţionează la presiunea de 12—15 at, de unde propilena este recuperată şi reciclată în primul reactor. Oxidul de propilenă brut ce se separă pe la baza acestei coloane este supus unei distilări pentru purificare.

Amestecul de acetat de etil şi acid acetic este introdus într-o coloană de distilare, din care acetatul de etil este recuperat şi reciclat în reactorul de acid peracetic. Acidul acetic rezultat în paralel din coloana de distilare este valorificat ca atare.

Randamentele ridicate de conversie obţinute prin acest procedeu şi cantitatea relativ foarte mică de subproduse ce rezultă în comparaţie cu procedeele convenţionale se datoreşte, în principal, reactoarelor folosite, care au o suprafaţă de schimb de căldură corespunzătoare, sînt sigure în exploatare şi au un cost redus.

Din aceste motive acest procedeu japonez a constituit obiectul următoarelor brevete: brevet S.U.A. 3 663 574 şi 3 654 094; brevet Anglia 1 252 330 şi 1283 619, brevet Franţa 2 008 308 şi 2 039 760, brevete Canada 856 830 şi 903 246.

Din datele publicate, nu rezultă în cîte instalaţii este aplicat acest procedeu.

62. *PROTEINE MONOCELULARE*

Procedeul ICI

Acest procedeu permite obţinerea în proces continuu de proteine monocelulare destinate furajării animalelor prin fermentaţia metanolului, cu ajutorul unui microorganism selecţionat. Ceea ce este original în cazul acestui procedeu în principal, constă în originalitatea fermentatorului inventat de către Divizia de Agricultură a Companiei ICI de la Billingham, Anglia.

În acest fermentator, care nu are nici un organ în mişcare, se introduce în mod continuu aer, amoniac, metanol, precum şi mici cantităţi de substanţe anorganice cu efect nutritiv, sterilizate în prealabil. În paralel, se introduce şi microorganismul (o specie de Methylophilus Methylotrophus), care se menţine în fermentator la o concentraţie de 30 g/l de fermentator, prin evacuarea continuă a microorganismului, pe măsura formării şi dezvoltării acestuia.

Masa rezultată din fermentator este separată de apă, care se recirculă, iar celulele de microorganism sînt uscate şi granulate. Sub formă de granule, produsul finit, denumit Pruteen, este utilizat ca adaos în hrana păsărilor sau a animalelor. De asemenea, el poate fi folosit sub formă de pulbere fin măcinată, la prepararea unor suspensii ce constituie un înlocuitor parţial de lapte, bogat în proteine, la viţei. Produsul finit conţine peste 70% proteine, autorii procedeului susţinînd că este produsul cu cel mai mare conţinut în proteine din cîte se folosesc la furajarea animalelor, el fiind bogat în aminoacizi esenţiali, ca lizina şi metionina.

M.L

(Continuare în nr. 10)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 21 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

romanian chemical fertilizers

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA – ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exported by

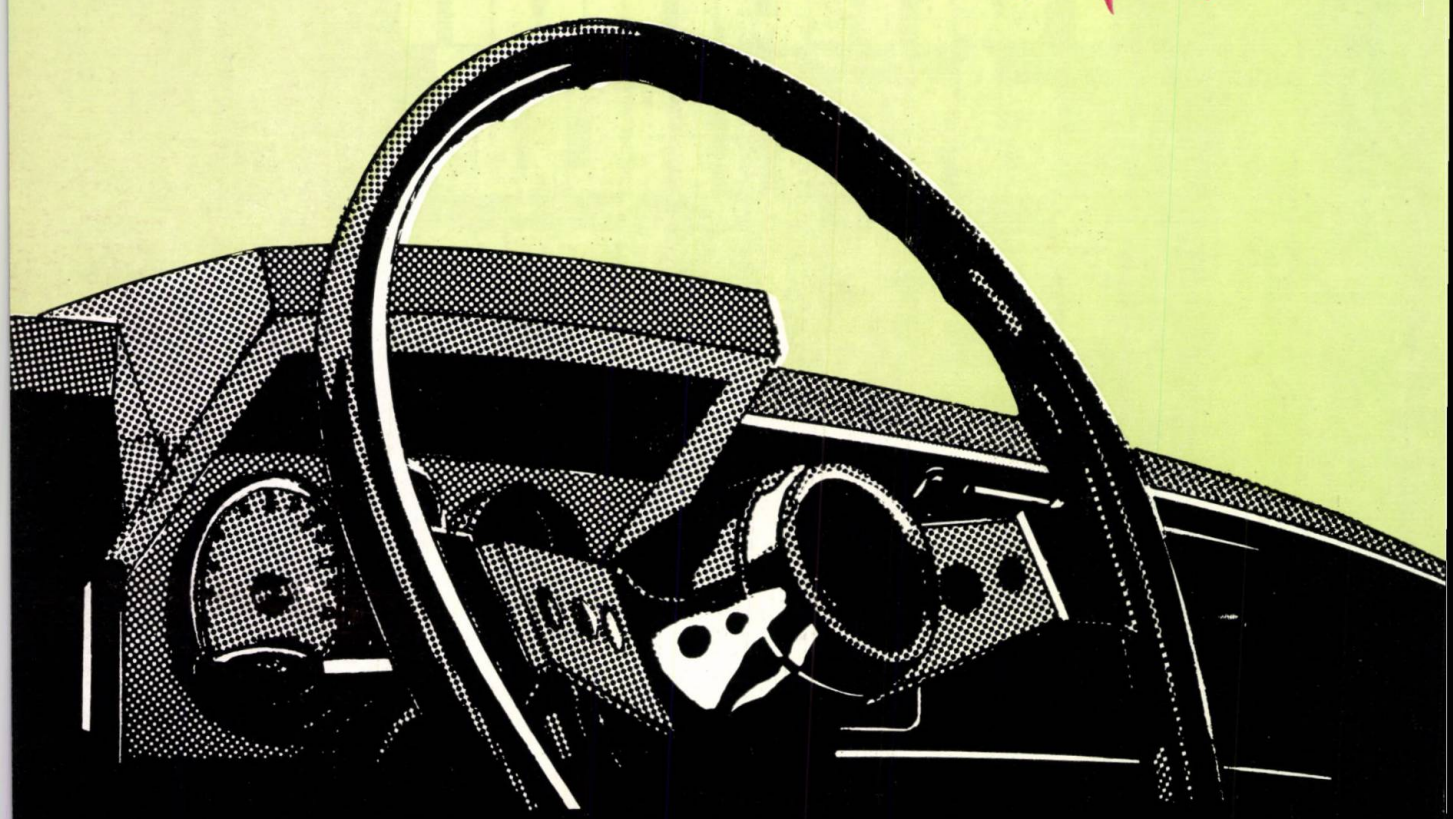
danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independentei • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ–R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ–R • Bucharest – ROMANIA

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



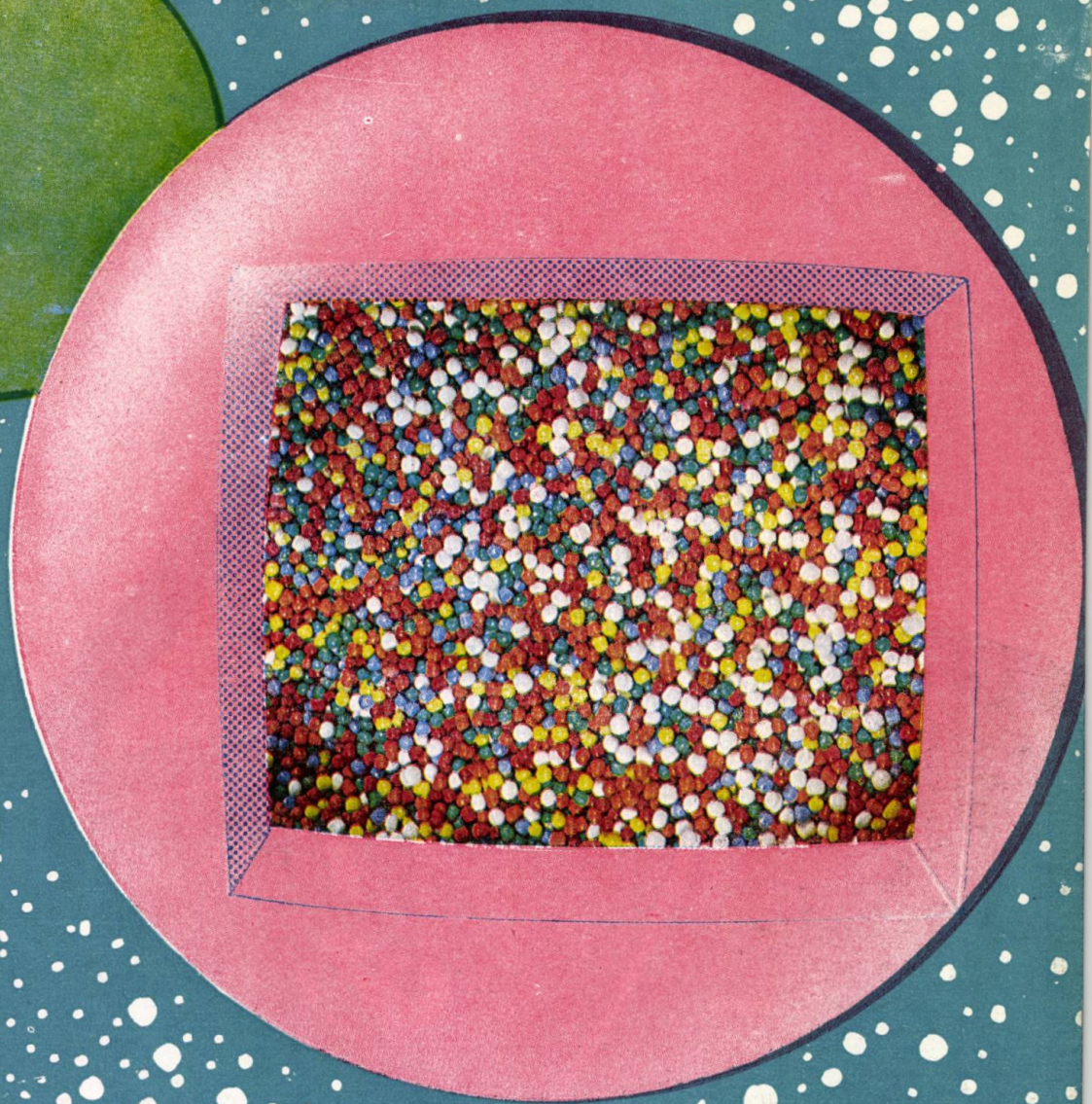
"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romani

ROMANIAN



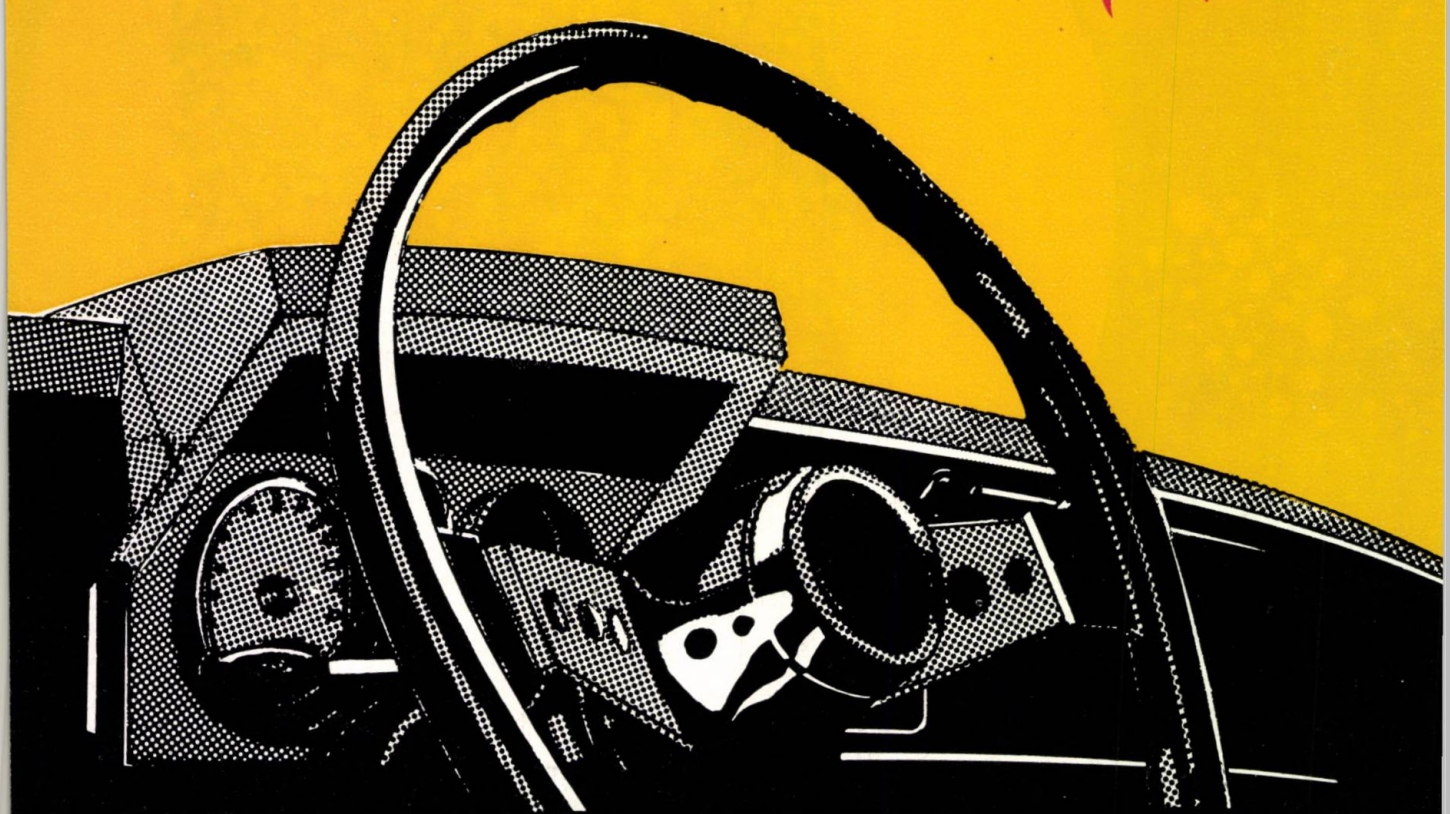
PLASTICS MATERIALS

Exporter:
CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest — ROMANIA
10, Republicii Blvd. P O B 1—74
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011597
Cables:
CHIMIMPORTEXPORT—Bucharest

ROSEVIL® and OLTVIL®-polyvinyl chloride
ROPOL® and ARGETENA®-polyethylene
ARGETER®-polystyrene

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPOR

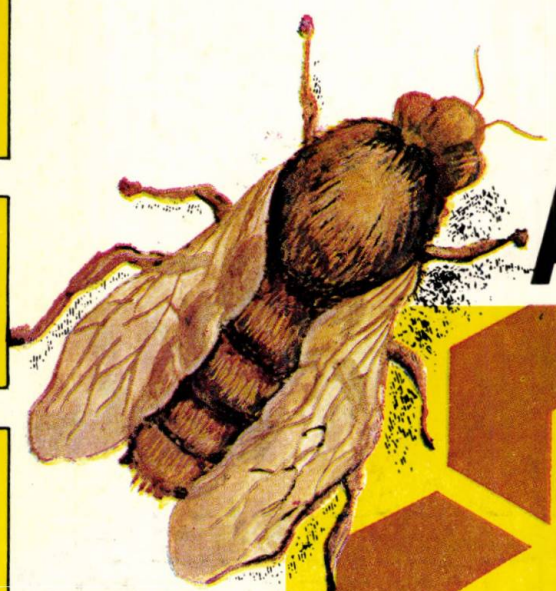
Bucharest — Roma

Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b



APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

146

revista de chimie

REFERÁLVA

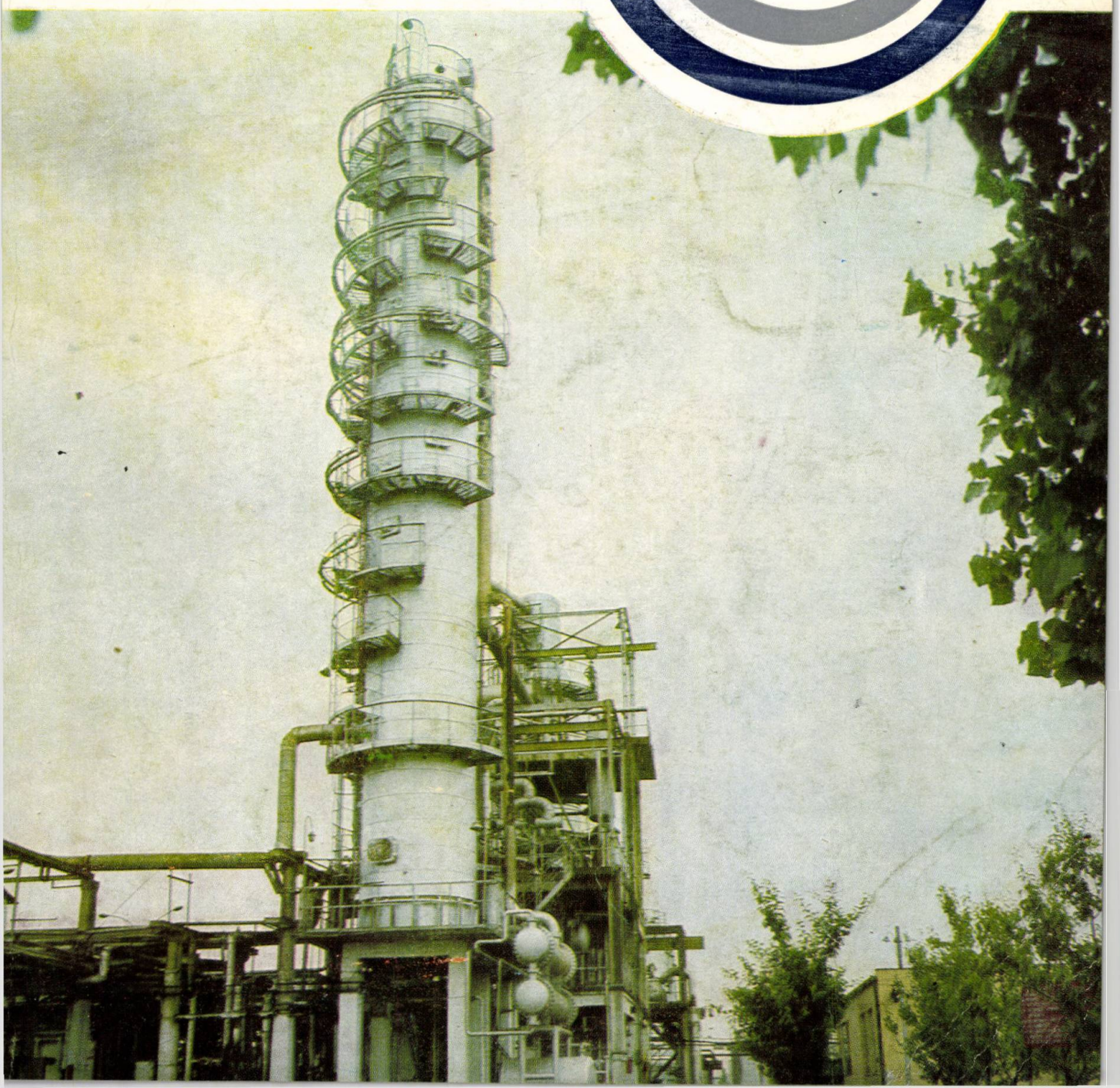
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

R

Vegyészet

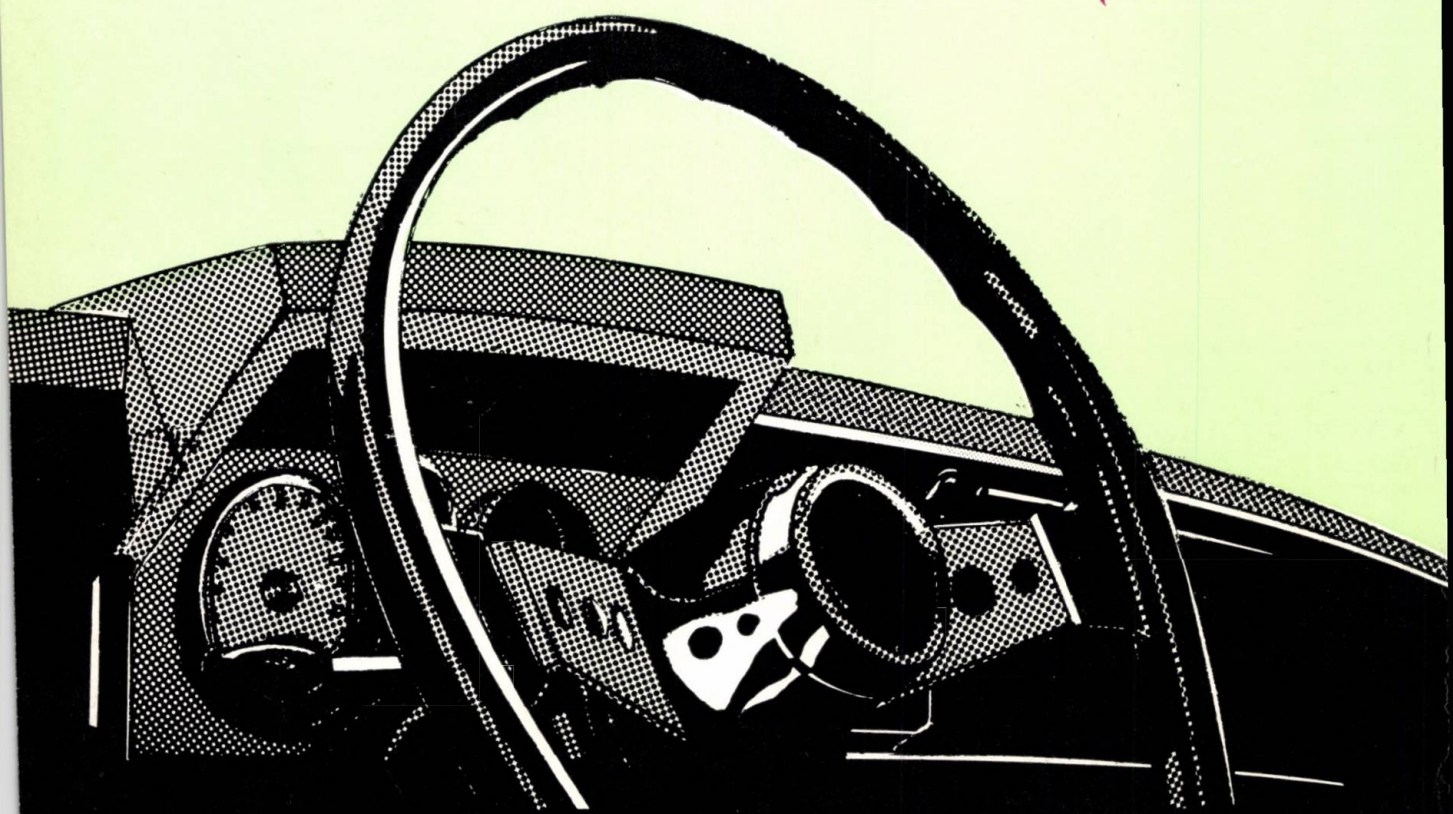
octombrie 1983
vol. 34 pag. 869—964
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (10) 869—964 (1983)

10



"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:
PETROLEXPORT
Bucharest — Romani

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

octombrie 1983
vol. 34 pag. 869—964
Chem. Abstr.
RCBUAU 34(10) 869—964 (1983)

10

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. I. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN şi V. MIHĂILĂ

Sinteza unor produse superficial active pe bază de condensări ale formaldehidei. I 873

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU şi I. NEDA

Studiul asocierii prin legături de hidrogen a derivatului 2-hidroxifosforinanic 880

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN şi V. BIDIAN

Generator pentru producerea aerului îmbogăţit în oxigen prin adsorbţie pe tuf vulcanic 883

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, D. CRIŞAN şi I. BUCUR

Reducerea unor catalizatori de nichel cu amestecul de vapori de apă — metan 887

C. LEONTE, A. SZÉP, C. CALISTRU şi L. IFRIM

Cercetarea cineticii procesului de descompunere termică a dolomitei. I. Influenţa specifică a parametrilor cinetici 894

S. MATACHE

Termolabilitatea substanţelor. I. Evaluarea termolabilităţii 899

L. BADEA

Modele generale pentru analiza sistemelor tehnologice chimice 905

S. GOCAN, V. LITEANU şi L. COROIAN

Optimizarea unor sisteme de eluenţi echivalente pentru separarea aflatoxinelor 908

M. CULEA, N. PALIBRODA, E. MEROIU şi J. HERŞCOVICI

Identificarea prin metodele GC—MS, IR, RMN a produselor de reacţie la alchilarea fenolului cu metanol 912

A. CECAL şi L. HATNEAN

Determinarea structurii unor combinaţii complexe de fier, cobalt şi zinc, cu ajutorul unei tehnici cu trasori radioactivi 916

R. POPESCU şi C. LITEANU

Modificarea parametrilor de reţinere în cromatografie prin adaos de hidrochinonă 920

A. PAVEL

Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. IV 923

ACTUALITATEA ŞTIINŢIFICĂ

I. MUJA, D. GOIDEA, D. POPESCU, R. RUSSU şi G. D. POPA

Metanolul — intermediar în obţinerea de componenţi octanici şi carburanţi sintetici 929

SCURTE COMUNICĂRI

I. POPOVICI, V. DORNEANU şi R. CUCIUREANU

Determinarea cantitativă a napotonului şi a diazepamului cu tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu. III 935

● Cronică 938 ● Documentare 947 ● Noutăţi pe meridiane 940 ● Recenzii 886, 898, 907, 913, 938

Coperta: Întreprinderea chimică „SINTEZA" — Oradea. Vedere parţială

CONTENTS

V. PĂRĂUȘANU, I. PONORAN, V. MIHĂILĂ
Synthesis of Some Surfactants Based on Formaldehyde Condensation. I 873

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, I. NEDA
Study on the Association by Hydrogen Links of the 2-hydroxyphosphorinanic Derivative 880

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, V. BIDIAN
Generator of Oxygen Enriched Air by Adsorption on Natural Zeolite 883

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, D. CRIȘAN, I. BUCUR
Reduction of Some Nickel Catalysts with the Water Vapours-methane Mixture 887

C. LEONTE, A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM
Kinetics of the Dolomite Thermal Decomposition Process. I. Specific Influence of the Kinetic Parameters 894

S. MATACHE
Heat Sensitivity of Substances. I. Heat Sensitivity Evaluation 899

L. BADEA
General Models for the Analysis of Chemical Process Systems 905

S. GOCAN, V. LITEANU, L. COROIAN
Optimization of Some Equivalent Eluents Systems for the Separation of Aphlatoxines 908

M. CULEA, N. PALIBRODA, E. MEROIU, J. HERȘCOVICI
Identification of the Reaction Products from Phenol Alkylation with Methanol by the GC—MS, IR and RMM Methods 912

A. CECAL, L. HATNEAN
Determination of the Structure of Some Complex Iron, Cobalt and Zinc Combinations by Means of Radioactive Indicators 916

R. POPESCU, C. LITEANU
Modification of the Retention Parameters in Chromatography by Adding Hydroquinone 920

A. PAVEL
Damages of the Coking Ovens Operated for a Long Time. IV 923

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

I. MUJA, D. GOIDEA, D. POPESCU, R. RUSSU, G. D. POPA
Methanole — an Intermediate in the Obtaining of Octanic Components and Synthetic Fuels 929

BRIEF REPORTS

I. POPOVICI , V. DORNEANU, R. CUCIUREANU
Quantitative Determination of Napotone and of Diazepam with Sodium Tetrathiocyanatemercurate (II). III 935

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Chemical Plant Sinteza—Oradea. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

В. ПЭРЭУШАНУ, И. ПОНОРАН, В. МИХЭИЛЭ
Синтез некоторых поверхностноактивных соединений на основе конденсации формальдегида. I 873

Р. ВЫЛЧАНУ, Н. ВЫЛЧАНУ, И. НЕДА
Изучение ассоциации водородными связями 2-гидроксифосфоринанного производного 880

А. БЫЛДЯ, Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДЯН, В. БИДЬЯН
Генератор получения воздуха, обогащенного кислородом адсорбцией на вулканическом туфе 883

Е. ИВАНА, Л. БЕЖАН, И. МОЛДОВЯНУ, Н. ДЖОРДЖЕСКУ, Д. КРИШАН, И. БУКУР
Босстановление некоторых никелевых катализаторов с помощью смеси водяной пар—метан 887

К. ЛЕОНТЕ, А. СЕП, К. КАЛИСТРУ, Л. ИФРИМ
Исследование кинетики процесса термического разложения доломита. I. Специфическое влияние кинетических параметров 894

С. МАТАКЕ
Термическое неустойчивость веществ. I. Оценка термической неустойчивости 899

Л. БАДЯ
Общие модели для анализа химических технологических систем 905

С. ГОКАН, В. ЛИТЯНУ, Л. КОРОЯН
Оптимизация некоторых эквивалентных систем елюентов для разделения альфатоксинов 908

М. КУЛЯ, Н. ПАЛИБРОДА, Е. МЕРОЮ, Ж. ХЕРШКОВИЧ
Идентификация с помощью ГХ-МС, ИК, ЯМР методами продуктов реакции алкилирования фенола метанолом 912

А. ЧЕКАЛЬ, Л. ХАТНЯН
Установление структуры некоторых комплексных соединений железа, кобальта и цинка с помощью радиоактивных индикаторов 916

Р. ПОПЕСКУ, К. ЛИТЯНУ
Изменение параметров задержки в хроматографии добавкой гидрохинона 920

А. ПАВЕЛ
Аварии камер коксования продолжительной эксплуатации. IV 923

НАУЧНАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

И. МУЖА, Д. ГОЙДЯ, Д. ПОПЕСКУ, Р. РУССУ, Г. Д. ПОПА
Метанол — промежуточный продукт для получения цетановых компонентов и синтетических топлив 929

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. ПОПОВИЧ, В. ДОРНЯНУ, Р. КУЧУРЯНУ
Количественное определение напотона и диазепама с помощью тетратиоцианатомеркурата натрия (II). III 935

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, București Calea Plevnei nr. 139, 12—202, România
ОБЛОЖКА: Химическое предприятие Синтез-Орадеа. Частичный вид

INHALT

V. PĂRĂUȘANU, I. PONORAN, V. MIHĂILĂ
Synthese oberflächenaktiver Produkte auf Basis von Kondensation des Formaldehyds. I 873

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, I. NEDA
Untersuchung der Verbindung durch Wasserstoffbrücken des 2-Hidroxyphosphorinanderivats 880

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, V. BIDIAN
Generator für die Erzeugung sauerstoffreicher Luft durch Adsorption auf vulkanischen Tuff 883

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, D. CRIȘAN, I. BUCUR
Reduktion einiger Nickelkathalysatoren mit einer Wasserdampf-Methan-Mischung 887

C. LEONTE, A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM
Untersuchung der Prozesskinetik der thermischen Zersetzurg des Dolomits. I. Spezifischer Einfluss der kinetischen Parameter 894

S. MATACHE
Thermolabilität der Stoffe. I. Bewertung der Thermolabilität 899

L. BADEA
Allgemeine Modelle zur Analyse chemisch-technischer Systeme 905

S. GOGAN, V. LITEANU, L. COROIAN
Optimierung einiger equivalenter Eluentensysteme zur Trenerrnung der Aflatoxine 908

M. CULEA, N. PALIBRODA, E. MEROIU, J. HERȘCOVICI
Identifizierung durch GC—MS, IR, RMN-Methode der Reaktionsprodukte bei der Alkylierung des Phenols mit Methanol 912

A. CECAL, L. HATNEAN
Strukturbestimmung einiger komplexer Eisen-Kobalt- und Zinkkombinationen mit Hilfe von radioaktiven Spurenzie hern 916

R. POPESCU, C. LITEANU
Änderung der Retentionsparameter in der Chromatographie durch Zusatz von Hydrochinon 920

A. PAVEL
Schäden der lange in Betrieb befindlichen Verkockungskammer. IV 923

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

I. MUJA, D. GOIDEA, D. POPESCU, R. RUSSU, G. D. POPA
Methanol — ein Zwischenprodukt bei der Herstellung der Oktankomponenten und der synthetischen Kraftstoffen 929

KURZBERICHTE

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU
Quantitative Bestimmung des Napoton und des Diazepam mit Natriumtetrathyocyanatomerkurat (II). III 935

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
TITELBILD: Chemische Werke Sinteza-Oradea. Teilansicht

SOMMAIRE

V. PĂRĂUȘANU, I. PONORAN, V. MIHĂILĂ
Synthèse de quelques produits superficialement actifs à base de condensations du formaldéhyde. I 873

R. VÂLCEANU, N. VÂLCEANU, I. NEDA
Etude de l'association par liaisons d'hydrogène du dérivé 2-hydroxyphosphorinanique 880

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, V. BIDIAN
Générateur pour la production de l'air enrichi en oxygène par adsorption sur tuf volcanique 883

E. IVANA, L. BEJAN, I. MOLDOVEANU, N. GEORGESCU, D. CRIȘAN, I. BUCUR
Réduction de quelques catalyseurs de nickel à l'aide du mélange de vapeurs d'eau—méthane 887

C. LEONTE, A. SZÉP, C. CALISTRU, L. IFRIM
Recherche de la cinétique du processus de décomposition thermique de la dolomite. I. Influence spécifique des paramètres cinétiques 894

S. MATACHE
Thermolabilité des substances. I. Evaluation de la thermolabilité 899

L. BADEA
Modèles généraux pour l'analyse des systèmes technologiques chimiques 905

S. GOCAN, V. LITEANU, L. COROIAN
Optimisation de quelques systèmes d'éluents équivalents pour la séparation des aflatoxines 908

M. CULEA, N. PALIBRODA, E. MEROIU, J. HERȘCOVICI
Identification par la méthode GC—MS, IR, RMN des produits de réaction à l'alkylation du phénol à méthanol 912

A. CECAL, L. HATNEAN
Détermination de la structure de quelques combinaisons complexes de fer, cobalt et zinc, à l'aide d'une technique à traceurs radioactifs 916

R. POPESCU, C. LITEANU
Modification des paramètres de retention en chromatographie par l'addition de l'hydroquinone 920

A. PAVEL
Avaries des chambres à cockéfaction longtemps exploitées. IV 923

ACTUALITE SCIENTIFIQUE

I. MUJA, D. GOIDEA, D. POPESCU, R. RUSSU, G. D. POPA
Méthanol — intermédiaire dans l'obtention de composants octaniques et carburants synthétiques 929

BREVES COMMUNICATIONS

I. POPOVICI, V. DORNEANU, R. CUCIUREANU
Détermination quantitative du napotone et du diazepame à tetrathiocyanatomercurate (II) de sodium. III 935

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România
LA COUVERTURE: Entreprise chimique Sinteza-Oradea. Vue partielle

actualitatea în chimie

Panoul fruntașilor

În întreaga țară continuă să se desfășoare în ritm susținut întrecerea socialistă la care participă și unități aparținînd Ministerului Industriei Chimice. Pe baza rezultatelor obținute în cele 9 luni care au trecut din acest an, pe primele locuri se situează: *în subramura chimie organică și îngrășăminte chimice*, locul I: Întreprinderea chimică „Dudești", București; locul II: Combinatul chimic Făgăraș; locul III: Întreprinderea chimică Turda; *în subramura rafinării și petrochimie*, locul I: Combinatul petrochimic Pitești, locul II: Întreprinderea Rafinăria „Crișana", locul III: Întreprinderea Rafinăria Brașov; *în subramura prelucrarea cauciucului și materialelor plastice*, locul I: Întreprinderea de anvelope „Victoria"—Florești, locul II: Întreprinderea de anvelope „Danubiana"-București, locul III: Întreprinderea chimică „Prodcomplex" — Tg. Mureș; *în subramura fibre și fire artificiale*, locul I: Combinatul, de fibre sintetice, Săvinești, locul II: Filatura de fire „Melana", Botoșani, locul III: Combinatul de fibre sintetice, Cîmpulung Muscel; *în industria de medicamente, cosmetice, coloranți și lacuri*, locul I: Întreprinderea de bioproteine, Curtea de Argeș; locul II: Întreprinderea de produse cosmetice „Miraj", București; locul III: Întreprinderea de medicamente București; *în industria metalelor neferoase și rare*, locul I: Întreprinderea de aluminiu, Slatina; locul II: Întreprinderea metalurgică „Neferal"-București; locul III: Întreprinderea metalurgică de metale neferoase, Copșa Mică; *în întrecerea dintre centralele industriale*, locul I: Centrala de utilaje și piese de schimb pentru industria chimică, București; locul II: Centrala industrială de metale neferoase și rare, București; locul III: Centrala industrială de rafinării și petrochimie, Ploiești.

Îndeplinirea exemplară a planului de export

Colectivul de oameni ai muncii de la Întreprinderea metalurgică „Neferal" din București, acționînd în spiritul indicațiilor date, cu prilejul vizitei de lucru de anul trecut, de către secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, de a acorda prioritate sarcinilor la export, au raportat la 1 octombrie îndeplinirea sarcinilor la acest indicator pe întregul an 1983. Avansul cîștigat creează posibilitatea ca pînă la sfîrșitul anului să se realizeze — așa după cum s-a angajat harnicul colectiv — o depășire a sarcinilor la export cu peste 30 la sută.
Succesul obținut este rezultatul aplicării unor măsuri deosebit de eficace, cum ar fi: reorganizarea depozitării pe sorturi a materialelor refolosibile, folosirea fluxurilor de topire și acoperire, asigurarea cu cadre tehnice de specialitate în toate cele trei schimburi și pe întregul proces de producție, folosirea corespunzătoare a aparaturii moderne de analizare și măsurare, ridicarea nivelului pregătirii profesionale, analizarea și soluționarea promptă a tuturor solicitărilor partenerilor externi.

Premieră științifică și tehnică

De curînd, la Institutul de energetică chimică și biochimică din cadrul ICECHIM a fost pus la punct procedeul de laborator pentru producerea peroxidazei, obținîndu-se primele cantități destinate testărilor de peroxidază înalt purificată. Totodată, a fost conceput și pus în funcțiune un reactor biologic cu un înalt nivel de performanță. Complet automatizat, oferind și posibilitatea cuplării cu un calculator electronic din familia FELIX-M.C., reactorul este destinat experimentării și pilotării unor tehnologii de biosinteză pentru obținerea enzimelor, preparatelor enzimatice etc. Realizînd o importantă economie de valută, reactorul biologic, aflat la al doilea exemplar, oferă cercetării domeniului un instrument de lucru extrem de util.

DIN REALIZĂRILE CENTRULUI DE CERCETĂRI PENTRU PROTECȚII ANTICOROZIVE, LACURI ȘI VOPSELE

Lac mat pe bază de nitroceluloză pentru lemn

Răspunzînd unor necesități privind finisarea mobilei, specialiștii Centrului de cercetări pentru protecții anticorozive, lacuri și vopsele au realizat un nou lac pe bază de nitroceluloză ce conferă un aspect mat mobilierului, după finisare. Produsul este utilizat atît pentru mobila corp, cît și pentru mobila curbată sau cu alt design. Prin pulverizare sau imersie se asigură o peliculă mată cu tușeu plăcut.

Cerneală flexo pe bază de apă, pentru ambalaje

Noile cerneluri flexografice pentru imprimarea ambalajelor (saci, pungi) din hîrtie sulfat albit și nealbit au la bază o rășină alchidofenolică solubilă în apă, pigmenți și adjuvanți. Ele prezintă o serie de avantaje: fabricare simplă, înlocuirea în totalitate cu apă a solvenților volatili, elimină poluarea mediului, au preț redus, elimină importul de rășină naturală.
Tiparele obținute cu aceste cerneluri prezintă caracteristici corespunzătoare de intensitate, uscare, rezistență în timp.

Emailuri cu efect structurat, cu uscare la cuptor

Emailurile cu efect structurat seria 5247 au la bază rășini sintetice de tip alchidomelaminice și sînt recomandate pentru finisări cu efect structurat în relief, efect cerut în cazul în care se urmărește acoperirea unor defecte de suprafață. În acest fel o serie de operații cum ar fi chituirea și șlefuirea sînt eliminate. Emailurile structurate, prezentate în 10 nuanțe, oferă după aplicare o peliculă rezistentă, flexibilă și semilucioasă.

Emailuri alchidomelaminice cu uscare la cuptor

Destinate finisării autoturismelor OLTCIT, emailurile alchidomelaminice cu uscare la cuptor din seria 5254 se prezintă în următoarele variante:
— emailul gri-argintiu pentru acoperirea jenților auto;
— emailul negru lucios pentru acoperirea accesoriilor din interiorul caroseriei auto. Aplicarea se face direct pe tabla fosfatată sau peste un strat de grund;
— emailuri alchidice pentru finisarea caroseriilor auto în 10 nuanțe. Pelicula obținută prezintă caracteristici deosebite de rezistență la intemperii, luciu, duritate, flexibilitate.

ACTIVITATE SUSȚINUTĂ LA CENTRUL DE CERCETĂRI RM. VÎLCEA

Metodă de prevenire a depunerilor de polimer pe pereții interiori ai autoclavelor de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie

Este o nouă metodă originală de protecție anticrustă realizată de specialiști de la Centrul de cercetări Rm. Vîlcea ce prezintă o serie de avantaje: reducerea spectaculoasă a cantității de crustă și îmbunătățirea calității P.V.C.-suspensie prin înlăturarea impurificării polimerului cu fragmente de crustă, ceea ce a dus la realizarea unor însemnate economii materiale, îmbunătățirea coeficientului de transfer termic al autoclavelor de polimerizare obținîndu-se reducerea consumurilor energetice și creșterea productivității autoclavelor de polimerizare prin reducerea ciclului productiv.

DEHPC—2-Dietilhexilperoxidicarbonat

Noul produs realizat din materii indigene este utilizat ca inițiator de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie asigurînd o cinetică de polimerizare uniformă. Se obține în microproducție și a înlocuit importul.

Damat—Dialilmaleat

Agent de extindere de lanț la polimerizarea clorurii de vinil în suspensie. Se realizează ca microproducție.
Sînt de menționat, totodată, noile produse pentru uz foto realizate ca microproducție, cum ar fi: clorura de acetil și acidul butiric, precum și produsele: Hexaren — hexacloretan (folosit la prelucrarea aluminiului), SILCOL 30—silice coloidală (utilizat în turnătorii de precizie), ROMSIL—bioxid de siliciu de precipitare (întrebuințat la prelucrarea cauciucului).

VICTOR PĂRĂUȘANU
ILEANA PONORAN
VASILE MIHĂILĂ

Sinteza unor produse superficial active pe bază de condensări ale formaldehidei. I

C.Z. 661. 185

În lucrare se prezintă aspecte ale sintezei unor produse obținute prin condensarea formaldehidei cu acizi alifatici saturați și alcanol amine și punerea în evidență a metilenesterilor formați cu ajutorul formaldehidei marcate cu ^{14}C. Produsele de reacție sintetizate cu dietanolamină și monoetanolamină au fost caracterizate din punctul de vedere fizico-structural al activității superficial active și de reducere a încărcării electrostatice.

Some aspects concerning the condensation of formaldehyde with saturated aliphatic acids and alkanolamines have been presented. In order to put in evidence the methylesters obtained, marked formaldehyde with ^{14}C has been used. The physico-chemical and surface active properties of the synthesized products were investigated.

В работе представлены аспекты синтеза некоторых соединений, получаемых путем конденсации формальдегида с насыщенными алифатическими кислотами и алканоламинами. С помощью формальдегида, меченного ^{14}C выявлены образующиеся метиленэфиры. Соединения, синтезированные из ди- и моноэтаноламина были характеризованы с физико-структурной точки зрения поверхностной активности и способности снижать электростатическое заряжение.

Agenții de suprafață obținuți printr-o reacție de condensare trimoleculară a formaldehidei cu una sau mai multe componente metilenice duc la o varietate de compuși datorită posibilităților de selectare a acestora și modificării raportului între constituenți. Aceste substanțe prezintă interes din punctul de vedere al proprietăților superficiale și, deci, al domeniilor de utilizare. Proprietățile se extind deoarece produsele de condensare obținute pot fi în continuare supuse unor procese de etoxilare, sulfonare, sulfatare, cuaternizare, fapt ce le conferă noi proprietăți.

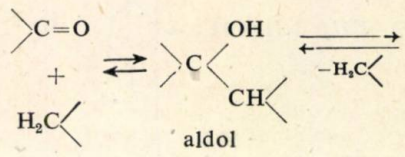
Întrucît lucrările efectuate pînă în prezent au fost orientate, în special, spre sinteza și aplicativitatea unor produse de condensare bimoleculară cu formaldehidă, se consideră util să se extindă și să se aprofundeze cercetările în acest domeniu, în scopul sintetizării unor produse prin reacții de condensare trimoleculară, al studierii comportării acestor produse în soluții, precum și al stabilirii unor domenii de utilizare.

Existînd premisele teoretice ca unele dintre produsele sintetizate prin reacțiile formaldehidei cu substanțe cu unul sau mai mulți atomi de hidrogen activi să poată fi folosite în industria de prelucrare a materialelor plastice și fibrelor textile, datorită structurii lor specifice și prezenței concomitente în moleculă a grupărilor aminice, hidroxi și esterice, s-au întreprins lucrări de cercetare în acest domeniu, care s-au finalizat prin sinteza unor noi substanțe cu proprietăți superficial-active.

În cele mai multe cazuri, utilizarea formaldehidei în prepararea substanțelor active de suprafață se bazează pe posibilitatea introducerii unei grupe solubilizante în compușii insolubili în apă care conțin un radical hidrocarbonat alifatic lung.

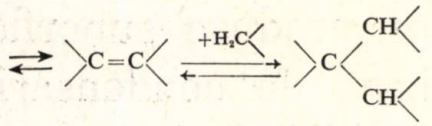
Considerații generale asupra proceselor de condensare trimoleculară

Reacția de condensare a aldehidelor cu compuși care conțin H activ are loc în două etape, în prima etapă avînd loc o condensare aldolică, iar în a doua se produce o condensare crotonică [1], cu eliberarea unei molecule de apă:



aldol

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU și dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice—București. Facultatea de Economia Industriei. Dr. ing. VASILE MIHĂILĂ, Institutul de Fzică Atomică — București.



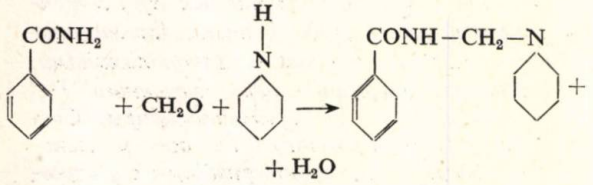
produs crotonic

Probabilitatea acestor reacţii scade pe măsură ce masa moleculară se măreşte.

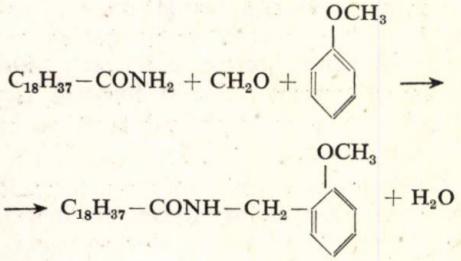
În cazul condensării moleculelor liniare (alcooli, acizi amine etc.), se pot forma concomitent produse ciclice şi liniare în funcţie de o serie de factori. Lungimea moleculelor reactante determină nu numai cinetica şi direcţia reacţiei de condensare, ci şi principalele proprietăţi fizice ale produsului format deoarece de lungimea lanţului moleculelor iniţiale depinde distanţa dintre grupele dipolare (—NH—CO—; —O—CO— etc.) din moleculă.

Reacţiile de acest tip au loc în seria alifatică, aromatică, sau heterociclică.

Prin reacţia comună a formaldehidei cu monoamide şi compuşi polari se obţine un amestec de metilenderivaţi. Prin încălzirea benzamidei, piperidinei şi formaldehidei se obţine N-piperidilmetilbenzamidă [2]:

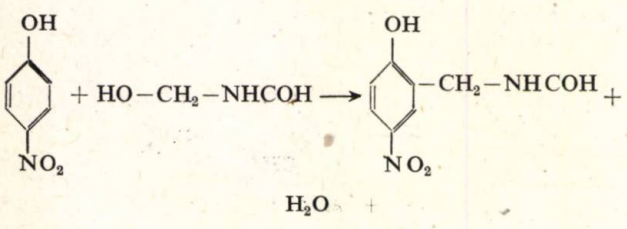


iar prin încălzirea stearilamidei, *p*-formaldehidei şi anisolului $C_6H_5-OCH_3$ la 70°C, în prezenţa $ZnCl_2$, se obţine metoxibenzilstearamida [3]:



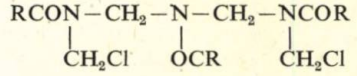
Tot printr-o reacţie trimoleculară a formaldehidei cu amine se pot grefa pe nuclee aromatice de tipul $HO-C_5H_4-SO_2-C_5H_4-OH$ grupări alchilaminice [4].

Compuşii micşti de acest tip pot fi, de asemenea obţinuţi de la metilolamide. Adiţia metilolformamidei la o soluţie rece de *p*-nitrofenol în H_2SO_4 duce la formarea N-formilnitrohidroxibenzilamidei (p.t. = = 236°C):



Ulrich şi alţii [5] s-au ocupat de prepararea, proprietăţile fizice şi chimice ale N-metilpoliamidei, N-alcoximetilpoliamidei şi N,N'-metilen-*bis*-poliamidei obţinute prin metilarea şi ramificarea poliamidelor cu CH_2O, precum şi de proprietăţile mecanice ale fibrelor poliamidice tratate cu formaldehidă.

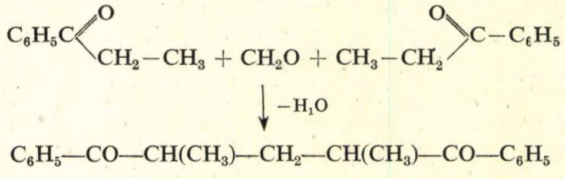
Halometilderivaţii amidelor acidului carboxilic se obţin prin reacţia comună a formaldehidei şi amidelor de tip R-CONHR', în care R şi R' reprezintă radicali hidrocarbonaţi alifatici sau cicloalifatici [6]. Produsele obţinute au structura $R-CON(R')CH_2X$, în care *X* reprezintă un atom de halogen. Amidele nesubstituite duc la obţinerea derivaţilor clorometilaţi ai amidelor cu punte metilenică [7], de exemplu:



Metilen-*bis*-amidele pot fi, de asemenea, obţinute prin reacţia *p*-formaldehidei cu amide [8].

Formaldehida este, de asemenea, utilizată în reacţia de polimerizare a sărurilor de hidroximetilfosfoniu cu NH_4-OH [9] pentru formarea punţilor metilenice.

În anul 1950 Tilicenco şi Astahova [10] descriu primul exemplu de condensare a formaldehidei cu o cetonă (propiofenona) după schema trimoleculară:

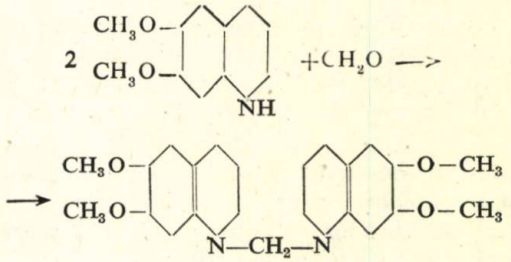


Această reacţie cunoscută sub denumirea de condensare dicetonică a fost ulterior extinsă şi la alte aldehide şi cetone.

Tot prin reacţii trimoleculare, în cataliză bazică K_2CO_3, se pot obţine derivaţi eterificaţi ai metilolureei, solubili în apă [11].

Hellmann şi coautorii [12] studiază condensarea trimoleculară a formaldehidei cu compuşi metilen activi de tipul $R-CH_2-R'$ şi $R''-CH(COOCH_3)_2$.

Ocupîndu-se de chimia heterociclilor pseudobazici carbinolici, Kalaus [13] descrie reacţia formaldehidei cu 6,7 dimetoxi-3, 4-dihidroizochinolinei:



Compuşii care conţin cel puţin un atom de H activ (component acid) reacţionează cu formaldehida şi cu o amină (component bazic) într-o condensare ter-

nară, rezultînd unirea dintre cele două componente prin intermediul grupei metilenice. Primul caz a fost observat de Mannich şi Krosche [14] în cazul reacţiei aminoantipirinei. Compuşii cu mai mulţi atomi de H activ pot conduce la derivaţi care să conţină mai mulţi atomi de azot în moleculă.

Este tipică în acest sens reacţia acetonei, dimetilaminei şi formaldehidei care dau o cetonă bazică:

$$CH_3COCH_3 + CH_2O + HN(CH_3)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3COCH_2-CH_2-N(CH_3)_2 + H_2O$$

Deoarece acetona conţine 6 atomi de H activ, pot fi introduse mai multe grupe dimetilaminometilice.

Drept component bazic în sintezele Mannich se pot utiliza: amoniacul, aminele primare şi secundare, clorhidraţii lor, amidele, ureea etc. Componentele acide pot fi aldehide, cetone, cetoesteri, esteri malonici, cianoesteri, hidrocarburi acetilenice, alcooli, fenoli, acizi, nitrili, nitroderivaţi, alchil heterocicli.

Într-un sens această reacţie este analoagă condensării aldolice a formaldehidei, reacţiei de metilolare sau hidroximetilare şi are loc de preferinţă în mediu acid sau bazic [15, 16].

Despre mecanismul reacţiei Mannich au apărut şi mai apar încă numeroase publicaţii în literatura de specialitate. Cu toate că mecanismul exact nu a putut fi elucidat, metilolaminele, metilenaminele sau metileniminele sînt intermediari de reacţie, probabil sub forma ionilor cărora le dau naştere. Cummings şi Shelton [17] ajung la concluzia că reacţia catalizată bazic implică un carbanion derivat de la compusul ce conţine H activ, în timp ce reacţia catalizată acid implică ionul de carboniu al metilolaminei [18]; Roth [19] prezintă ionul de carbeniu-imoniu ca agent de aminometilare. După cum arată Olsen [20] sintezele aldolice ale formaldehidei catalizate acid se aplică tuturor sistemelor care se desfăşoară după reacţia Mannich.

Liberman şi Wagner [21] formulează ipoteza după care reacţia Mannich se desfăşoară în cataliză dublă. într-un sistem amfoteric, în care un cation R_2NC^+ se formează de la formaldehidă care apoi condensează cu anionul compusului cu H activ. Formarea cationului este produsă în condiţii acide şi formarea anionului în condiţii bazice. Excesul de aciditate împiedică condensarea primară prin evitarea formării anionului, în timp ce un exces alcalin suprimă formarea cationului.

Există, totuşi, şi cazuri de reacţie Mannich care au loc cu componente metilenice (în locul acetaldehidei) cu mare reactivitate.

Walker şi Chadwick [22] au demonstrat că trioxanul se poate utiliza ca o formă specială a formaldehidei în reacţia Mannich cu hidroclorura de piperidină şi acetofenonă, fără a se folosi un solvent.

Sintezele Mannich implică reacţia comună a izobutiraldehidei cu amine primare şi secundare, preferabil ca hidrocloruri ducînd la aminometilderivaţi ubstituiţi [23, 24]:

$$CH_3NH_2 + CH_2O + (CH_3)_2CH-CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3NH-CH_2-C(CH_3)_2-CHO + H_2O$$

$$(CH_3)_2NH + CH_2O + (CH_3)_2CH-CHO \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2N-CH_2-C(CH_3)_2-CHO + H_2O$$

Reacţiile Mannich ale ureei, formaldehidei şi aminei secundare duc la obţinerea bis-(dialchilaminometil)uree substituită [25]:

$$H_2NCONH_2 + 2\ HN(C_2H_5)_2 + 2\ CH_2O$$
$$\downarrow$$
$$(C_2H_5)N-CH_2-NHCONHCH_2-N(C_2H_5)_2 + 2\ H_2O$$

Acesta este un produs uleios care se descompune la încălzire. Derivatul similar al piperidinei este un produs cristalin care se topeşte la circa 136°C:

$$H_2NCONH_2 + 2\ HNC_5H_{10} + 2\ CH_2O$$
$$\downarrow$$
$$C_5H_{10}-CH_2-NHCONH-CH_2-NC_5H_{10} + 2\ H_2O$$

Derivaţii mono-(dialchilaminoetil) substituiţi pot fi obţinuţi de la acetiluree şi amine secundare [26]:

$$RCONHCONH_2 + CH_2O + R_2'NH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow RCONHCONH-CH_2-NR_2' + H_2O$$

Musser [27] obţine alcoximetilen derivaţi de amine cuaternare prin reacţia hidroclorurilor aminelor terţiare cu alcooli alifatici inferiori şi *p*-formaldehidă.

Aminoetilarea compuşilor organici cu formaldehidă şi amoniac este dificilă din cauza tendinţei de formare a bazelor Mannich terţiare. Totuşi, această tendinţă poate fi redusă folosind un exces de NH_3 săruri de amoniu sau folosind suficientă formaldehidă pentru a forma o formaldehidă care este transformată în amină primară. Becker şi coautorii [28] au obţinut baze Mannich primare prin utilizarea unor amine primare ce conţin grupe „blocate" care pot fi îndepărtate prin reacţia cu HCl:

$$C_6H_5-COCH_3 + CH_2O + (CH_3)_3C-NH_3)^+Cl^-$$
$$\downarrow -H_2O$$
$$C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-NH_2-C(CH_3)_3]^+Cl^- + HCl$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5-CH_2-CH_2NH_3]^+Cl^- + (CH_3)_3C-Cl$$

Cianometilarea, care implică formaldehida şi acidul cianhidric, precum şi peroximetilarea cu H_2O_2 sau alchilhidroperoxizi sînt, de asemenea, reacţii de tip Mannich. Reacţia ultimă are loc cu amine secundare sau amide [29] şi cu uree [30].

Prima reacţie poate duce la obţinerea unor carboximetil derivaţi [31] ai acidului nitrilotriacetic [32] utilizat ca agent chelatic sau a unor produse primare de tipul α-aminonitrili substituiţi [33].

Pentru îmbunătăţirea rezultatelor NH_3 format trebuie îndepărtat rapid, deoarece altfel acesta se carboximetilează cu formarea glicinei.

Unele brevete se referă la tehnici speciale pentru prepararea poliaminonitrililor şi acizilor poliaminoacetici formaţi prin reacţia aminelor cu formalde-

hidă şi acid cianhidric [34, 35], precum şi a compuşilor care rezultă prin reacţia comună a formaldehidei şi aminelor cu oxid de carbon [36], cu hidrogen sulfurat [37] sau cu bisulfit de sodiu [38].

Bazele Mannich se obţin şi în cazul reacţiei N-metilhidroxiaminei cu formaldehida în prezenţa unei amine secundare [39].

Unii agenţi de udare pot fi obţinuţi prin reacţia formaldehidei cu o olefină sau un derivat halogenat nesaturat al olefinei în prezenţa H_2SO_4 sau a unui sulfat acid, dacă este necesară solubilizarea produselor primare de reacţie prin sulfonare [40].

Compuşi cu proprietăţi superficiale se pot produce prin reacţia amidelor alifatice cu cel puţin 8 atomi de carbon cu *p*-formaldehidă şi dioxid de sulf în prezenţa aminelor terţiare [41]. Agenţii de suprafaţă de acelaşi tip se prepară prin reacţia unei amide grase, cum este amida acidului oleic cu compuşii bisulfitici ai formaldehidei şi o amină alifatică secundară, drept catalizator [42]:

$$C_{17}H_{33}CONH_2 + HO-CH_2-SO_3Na \longrightarrow$$
$$\longrightarrow C_{17}H_{33}CONHCH_2SO_3Na + H_2O$$

Alţi agenţi de suprafaţă se sintetizează prin reacţia tioureei cu clorometilamide obţinute prin acţiunea comună a formaldehidei şi HCl asupra unei amide, cum este stearilamida [43].

Un agent de udare utilizat în separarea mineralelor se obţine prin condensarea naftalinei sulfonate cu formaldehidă [44]. Produsul de condensare a acidului β-naftalinsulfonic cu formaldehida este un antispumant [45, 46].

Alţi agenţi de spumare se pot prepara prin reacţia 2, 4-toluendiaminei cu formaldehida [47] sau amine secundare alifatice, formaldehidă şi fenol [48].

Agenţi de spumare de tip neionic se pot obţine prin policondensarea formaldehidei cu derivaţi oxialchilenici [49, 50].

Unii agenţi de suprafaţă anionici se pot obţine prin reacţia condensatelor fenolformaldehidice cu un alchilenoxid şi esterificarea alcoolului astfel obţinut cu acid fosforic [51].

Produsele de reacţie ale formaldehidei cu sărurile acidului naftenic [52, 53] sau complecşi aminici obţinuţi prin reacţia fenolului, formaldehidei şi o amină secundară alifatică se pot utiliza ca dezemulsionanţi pentru petrol [54, 55].

În ţara noastră se folosesc tananţi sintetici din naftalină, formaldehidă şi anilină sau xilenol, formaldehidă şi anilină.

Partea experimentală

I. *Produse de condensare a formaldehidei cu acizi graşi şi amine*

Sinteza metilenesterilor dietilaminei se desfăşoară conform reacţiei:

$$(C_2H_5)_2NH + CH_2O + R-COOH \xrightarrow{-H_2O}$$
$$\longrightarrow (C_2H_5)_2N-CH_2-OOC-R$$

Deoarece acidul gras reacţionează şi direct cu amina, în această reacţie rezultă şi amide, ca produse secundare:

$$(C_2H_5)_2NH + CH_2O \rightleftharpoons HO-CH_2-N(C_2H_5)_2$$
(instabil)

$$(C_2H_5)_2NH + R-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} R-CO-N(C_2H_5)_2$$

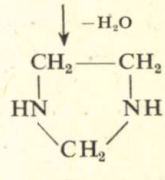
În cazul în care se lucrează cu diamine primare, există posibilitatea introducerii mai multor grupări metilen esterice în molecula aminei:

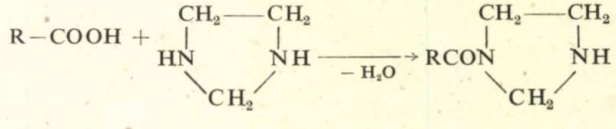
$$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 + CH_2O + R-COOH \xrightarrow[-H_2O]{}$$
$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-NH-CH_2-OOC-R \end{matrix}$$

$$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 + 2\,CH_2O + 2\,R-COOH \xrightarrow[-H_2O]{}$$
$$\longrightarrow \begin{matrix} CH_2-NH-CH_2-OOC-R \\ | \\ CH_2-NH-CH_2-COC-R \end{matrix}$$

Mecanismul acestor reacţii este relativ complicat, deoarece se pot produce ciclizări şi ramificări care duc la obţinerea unor produse tridimensionale, insolubile, sau a unor alchilolamide:

$$R-COOH + H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{}$$
$$\longrightarrow R-CONH-CH_2-CH_2-NH_2$$
$$CH_2O + H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons HO-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$$
$$\downarrow -H_2O$$





Aceste reacţii sînt interesante, deoarece din produsele sintetizate pot fi obţinuţi agenţi de suprafaţă anionici prin sulfatare, neionici, prin polietoxilare sau cationici, prin cuaternizare [56].

1. *Sinteza dietilaminometilenesterului acidului lauric*

Procesul de condensare s-a efectuat la un raport molar acid gras: formaldehidă : dietilamină = 1 : : 1,05 : 1, cu 0,25 moli acid lauric. S-a lucrat sub atmosferă de azot, în prezenţă de benzen sau toluen (sintezele 1 şi 2, tabelele 1 şi 2) pentru îndepărtarea azeotropică a apei de reacţie şi a celei conţinute în materiile prime.

Evoluţia reacţiei a fost urmărită prin măsurarea cantităţii de apă separată în proces şi a cantităţii de formaldehidă liberă din amestecul de reacţie şi

din apa separată. Pentru a demonstra includerea punții metilenice în produsul sintetizat, s-a executat și o sinteză cu formaldehidă marcată.

Analiza și caracterizarea produselor de condensare au implicat determinări ale indicilor de aciditate, de hidroxil, a azotului total, punctului de tulburare, conținutului de apă, conținutului de formaldehidă în diferitele faze ale procesului de condensare, densității produselor de reacție, indicelui de refracție, temperaturii de topire, analiza spectrală în UV și IR, analizele TGA și DTA, analize cromatografice în fază lichidă și strat subțire, tensiunea superficială, stabilirea balanței sistemului hidrofil-hidrofob.

Determinările s-au efectuat prin metode convenționale conform standardelor de stat și indicațiilor din literatura de specialitate [57].

Controlul reacției s-a efectuat prin măsurarea apei de reacție separată, după cum se constată în figura 1; practic, după circa 1,5 h nu se mai separă apă din sistem.

Îndepărtarea benzenului s-a făcut prin distilare sub vid la 80 mm Hg. S-a obținut în final un lichid vîscos de culoare galben-deschis.

Cantitatea de formaldehidă determinată în apa separată a fost de 0,003 g, ceea ce arată că s-a pierdut 0,02% din formaldehida introdusă inițial. În produsul brut nu s-a găsit formaldehidă liberă.

Rezultate și discuții

Condițiile de reacție și caracteristicile fizico-chimice ale produselor brute sînt prezentate în tabelul 1. Din analiza datelor comparative rezultă că s-au obținut date foarte apropiate. Rezultatele obținute fiind asemănătoare, s-a ales drept solvent benzenul, care implică o temperatură de lucru mai scăzută.

Pentru definirea domeniului de utilizare, produsele rezultate în sinteză au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților superficiale sub formă de soluție apoasă 1%. Datele sînt prezentate în tabelul 2.

Conform rezultatelor obținute se poate aprecia că acest produs poate fi utilizat ca agent de antistatizare avînd tensiunea superficială scăzută, termostabilitatea ridicată și conductivitatea specifică bună.

Datorită faptului că produsul este deosebit de solubil în apă, solvenți organici și amestecurile lor,

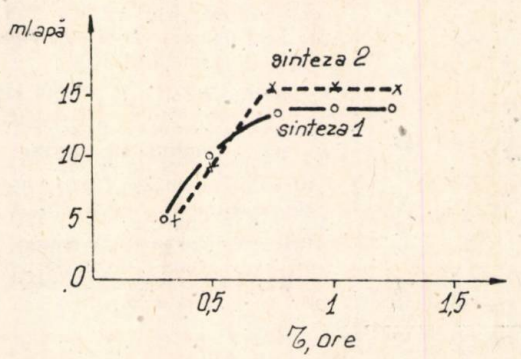


Fig. 1. Variația cantității de apă separată cu timpul de reacție.

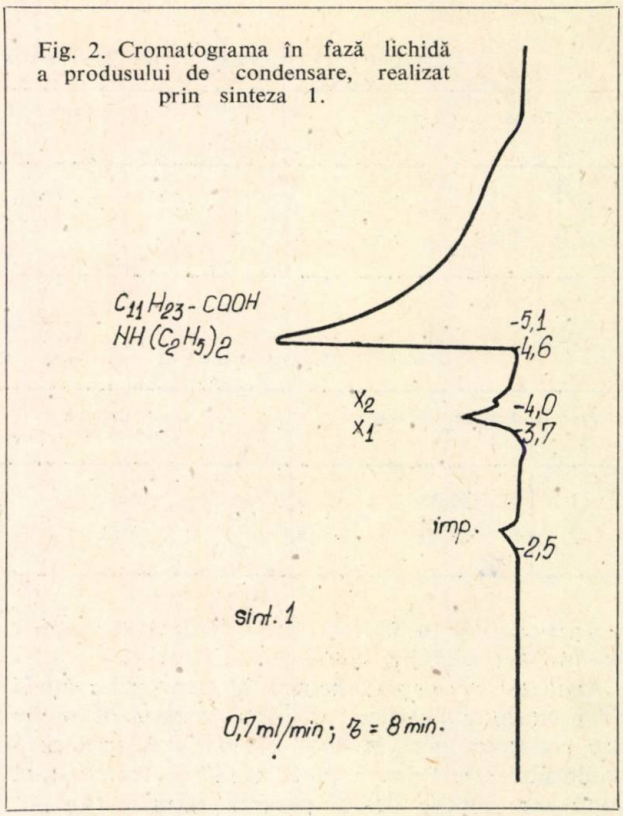


Fig. 2. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare, realizat prin sinteza 1.

amestecul de reacție nu a putut fi separat în componente prin procedee convenționale. Din acest motiv, produsul brut a fost supus analizei cromatografice în fază lichidă, separarea componenților făcîndu-se în funcție de indicele de refracție. S-a lucrat timp de 8 min. la un debit de 0,7 ml/min. Cromatograma prezentată în figura 2 arată existența a două componente X_1 și X_2, precum și materiile prime nereacționate.

S-a încercat și separarea pe componente a produsului de reacție obținut prin sinteza 1, folosind metoda cromatografiei în strat subțire. Ținînd seamă de faptul că mecanismul procesului de separare a componenților dintr-un amestec prin C.S.S., și anume că migrarea componenților impune condiția ca lichidul folosit pentru eluare (faza mobilă) să aibă o capacitate de anihilare a legăturii adsorbant — adsorbat, s-au folosit amestecuri de solvenți cu polaritate mare în prezența unui component bazic.

În figura 3 este redată cromatograma de separare a următorilor compuși: (*1*) acid lauric, (*2*) dietilamină, (*3*) produs de condensare, dietilaminoformalesterul acidului lauric.

După cum rezultă din analiza cromatogramei prezentată în figura 3, eluentul *I* nu rezolvă în mod corespunzător separarea produsului de condensare. Separarea mai bună se realizează cu eluentul *III*, care pune în evidență două spoturi distincte, alăturate specifice produsului de condensare, exceptînd spoturile care corespund materiei prime.

În scopul identificării și urmăririi prezenței grupărilor esterice în produsul sintetizat, s-a efectuat spectrul în IR al acestuia, punîndu-se în evidență banda de absorbție, caracteristică la 1 740 cm^{-1}, alături de benzile de la 1 705 cm^{-1}, care corespund acidului

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PROCESELOR DE SINTEZĂ A DIETILAMINOMETILENESTERILOR ACIDULUI LAURIC

Sinteza nr.	Temperatura °C	Timp, h	Apă separată ml		Randament global, %	Azot total, %		I.A., mg KOH/g	d_4^{20}	n_D^{20}
			teoretic	practic		teoretic	practic			
1	76	1	17	15,5	95,3	4,9	5,1	96,77	0,905	1,4471
2	106	1,5	17	16,6	97	4,9	5,04	99,31	0,895	1,4598

Tabelul 2

CARACTERIZAREA SOLUȚIEI APOASE 1% A DIETILAMINOMETILENESTERILOR SINTETIZAȚI

Sinteza nr.	Substanță uscată, %	*p*H	Conductibilitate, $\mu.S.cm^{-1}$	Capacitate de spumare	Tensiune superficială dyn. cm^{-1}	Termostabilitate, %	
						110°C	220°C
1	87,07	8,2	380,8	$S_{sp}5' = 1$	24,64	96,92	73,71
2	88,30	8,2	375,4	$D_{sp} = 0,5$	24,60	97,73	75,25

nereacționat, și de la 1630 cm^{-1}, bandă caracteristică amidei acidului lauric.

Analizele termogravimetrică și termodiferențială ale produsului sintetizat arată că procesul de topire este endoterm pînă la 40°C. Stabilitatea termică a produsului este ridicată pînă la 120°C. temperatură după care începe descompunerea termică (fig. 4).

Sinteza cu [^{14}C] formaldehidă s-a efectuat în condiții identice, lucrînd însă cu cantități de 0,01 moli acid lauric și la un raport molar acid lauric: formaldehidă : dietilamină de 1 : 1,5 : 1. [^{14}C] formaldehida soluție apoasă 1—3% (1 ml), preparată prin oxidarea catalitică a [^{14}C] metanolului, cu o activitate specifică de 20 mCi/mmol (645 μ Ci/mg), s-a diluat izotopic cu 2 ml soluție apoasă 38,5% formaldehidă nemarcată, obținîndu-se în acest mod 2,1 ml soluție apoasă de [^{14}C] formaldehidă 38,5% cu un conținut de 0,771 g $^{14}CH_2O$, cu o activitate totală de 400 μ Ci.

Radioactivitatea s-a determinat cu ajutorul unui spectrometru cu scintilatori lichizi pentru măsurări beta tip L SC 1 (Liquid Scintilation Counter). Drept scintilator lichid s-a folosit instagelul.

Ordinea de introducere a reactanților a fost: 1 ml dietilamină (0,703 g), 1 ml [^{14}C] formaldehidă (0,385 g) și 2,00 g acid lauric dizolvat în 2 ml benzen sub agitare continuă. S-au încălzit reactanții timp de o oră, reacția considerîndu-se încheiată atunci cînd nu s-a mai separat apă în dispozitivul ASTM, iar în eprubeta de barbotare cu 1,5 ml apă distilată, nu s-a mai degajat formaldehidă.

După răcire, s-a măsurat radioactivitatea [^{14}C] în balonul de reacție, în dispozitivul ASTM și vasul de barbotare. Datele obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Cantitatea totală de [^{14}C] formaldehidă a fost calculată în raport cu numărul de impulsuri total pentru cantitatea inițială de formaldehidă marcată, 385 mg, care a fost $N_T = 3,5 \times 10^8$.

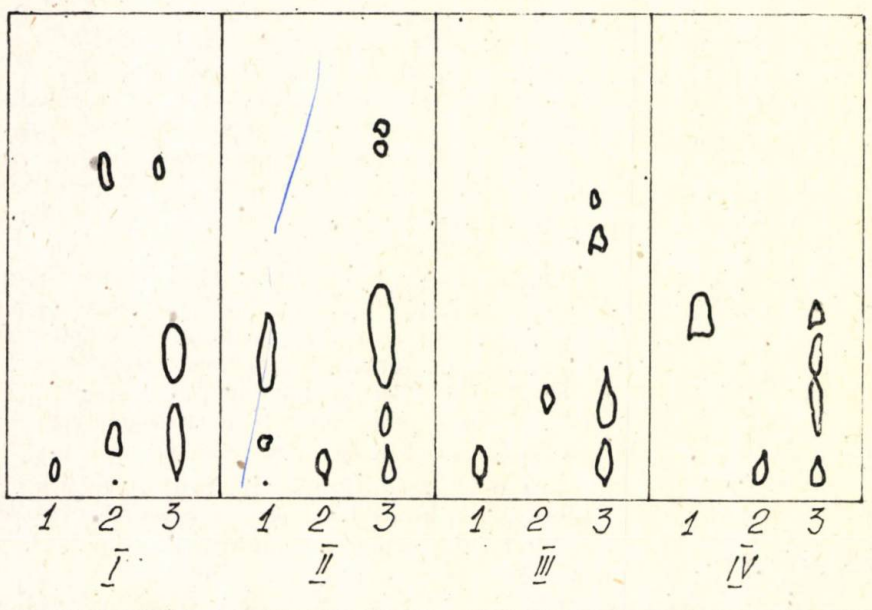


Fig. 3. Cromatograme în strat subțire ale produsului de condensare realizat prin sinteza 1 (*3*), din acid lauric (*1*) și dietanolamină (*2*):

I — eluent: CH_3COCH_3: NH_4OH 25% (90:10). Reactiv de identificare: Dragendorff;

II — eluent: $CH_3COOC_2H_5$: CH_3OH: $(C_2H_5)_2$ N (60:20:20). Reactiv de identificare: Dragendorff;

III — eluent: C_6H_6: NH_4OH: CH_3OH (50:5:54). Reactiv de identificare: Dragendorff;

IV — eluent: C_6H_6: C_2H_5OH. (90: 10). Reactiv de identificare: I_2 + roșu de metil.

Tabelul 3

BILANȚUL DE MATERIALE ÎN SINTEZA DIETILAMINOMETILENESTERULUI ACIDULUI LAURIC

Nr. crt.	Proba	Cantitate obținută, ml	Număr total de impulsuri/min., N_T	[^{14}C] din $^{14}CH_2O$ identificat	
				%	mg
1	Produs de reacție	3,2	$2,5 \times 10^8$	91,99	276
2	Apa de reacție	0,3	$2,02 \times 10^7$	7,43	22,3
3	Apa din barbotor	1,5	$1,55 \times 10^6$	0,57	1,7
4	Total din reacție	—	$2,718 \times 10^8$	100,0	299,2

Din cantitatea de formaldehidă prezentă în produsul de reacție, s-a calculat cantitatea de dietilaminometilenester, 2,622 g. Considerînd cantitatea teoretică de dietilmetilenester care s-ar fi putut obține în funcție de amină, 2,744 g, rezultă un randament în produsul de condensare de 90,4%. Dacă se raportează cantitatea de metilenester obținută la cantitatea teoretică în raport cu acidul lauric, randamentul în produsul de condensare este de 92%.

Deoarece prin analiza titrimetrică cu dimedonă a produsului de reacție nu a fost găsită formaldehidă liberă, iar dietilmetilolamina în condițiile de reacție nu este stabilă, rezultă că cele 92% de formaldehidă găsită în produsul de reacție constituie puntea metilenică care leagă acidul gras de amină cu formarea unui metilenester.

Concluzii

Se prezintă, pe baza datelor din literatură, posibilitățile de valorificare tehnologică a formaldehidei în domeniul agenților de suprafață.

Obținerea unor produse ce includ un metilenester pe baza unui proces de condensare ternară a formaldehidei cu acidul lauric și dietilamina nu ridică probleme deosebite și decurge cu randamente acceptabile. S-a pus la punct o metodă de determinare a metilenesterului format cu ajutorul formaldehidei marcată cu ^{14}C.

Datele experimentale au confirmat ipotezele de lucru referitoare la caracterul superficial activ de suprafață al produselor sintetizate.

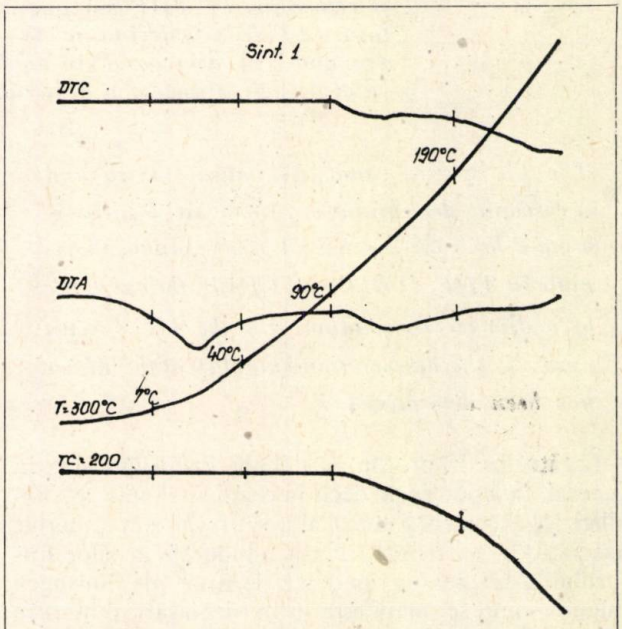


Fig. 4. Curbe DTA, DTG ale produsului de condensare realizat prin sinteza 1.

Bibliografie

1. WALKER, J. F. Formaldehyde, ed. II, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1967.
2. EINHORN, A. Ann. 343, 1905, p. 207.
3. BALDWIN, A. W., PIGGOT, H. A., STATHAM, F. S., Brevet S.U.A 2237296, 1941.
4. * * * Brevet S.U.A. 3285991, 1966.
5. ULRICH, H. H., Faserforsch. Textiltech. 21, nr. 1, 1970, p. 25
6. BALDWIN, A. W., PIGGOR, H. A., Brevet S.U.A. 2131362, 1938.
7. PIKL, J. Brevet S.U.A. 2426790, 1947.
8. MC. MASTER, L. J. Am. Chem. Soc. 56, 1934, 204.
9. DAIGLE, D. J., J. Appl. Polym. Sci., 14, nr. 1, 1970, p. 248.
10. TILICENKO, M. N., ASTAKOVA, N. K. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 74, 1950, p. 951.
11. KELLER, K., Brevet R.F.G. 2133820, 1973.
12. HELMANN, H. Angew. Chem., 71, 1959, p. 627.
13. KALAUS, G. Acta Chim. 63, nr. 4, 1970, p. 443.
14. MANNICH, C., KROSCHE, W. Arch. Pharm. 250, 1912, p. 647.
15. REICHERT, B. Die Mannich Reaktion, Berlin, Springer Verlag, 1959.
16. ADAMS, R. Organic Reactions, I. New York, 1942, p. 303.
17. CUMMINGS, T. F., SKELTON, J. R. J. Org. Chem., 25, 1960, p. 419.
18. MARVEL, C. S. Brevet S.U.A. 2436363, 1948.
19. ROTH, H. J. Arch. Pharm., 294 nr. 66, 1961, p. 623.
20. OLSEN, S. Ann. 651, 1962, p. 102.
21. LIEBERMAN, S. V., WAGNER, E. C. J. Org. Chem., 14, 1949, p. 1001.
22. WALKER, J. F., CHADWICH, A. F. Ind. Eng. Chem., 39, 1947, p. 977.
23. MANNICH, C., LESSER, B., SELTEN, F. Ber., 65, 1932, p. 378.
24. MANNICH, C., WIEDER, H. Ber. 65, 1932, p. 385.
25. EINHORN, A. Ann. 361, 1908 113—165, Ber. 41, 1908, p. 24.
26. EINHORN, A., Brevet R.F.G. 284440, 1915.
27. MUSSER, D. M., Brevet S.U.A. 2681342, 1954.
28. BECKER, H., FANGHÄVEL, E., ECKNIG, W. Angew. Chem. 72, 1960, p. 633.
29. RIECHE, A., SCHMITZ, E., BEYER, E. Ber., 92, 1959, p. 1206.
30. GIRSEWALD, C. F. Brevet R.F.G. 281045, 1914.
31. SMITH, D. J. Org. Chem., 14, 1949, p. 355.
32. BERSWORTH, F. C. Brevet S.U.A. 2387735, 1945, 2407645, 1946, 2461519, 1949.
33. ULRICH, H., PLOETZ, E. Brevet S.U.A. 2215428, 1958.
34. SINGER, J. J., WEISBARG, M. Brevet S.U.A. 2855428, 1958.
35. KROLL, H., DEXTER, M. Brevet S.U.A. 2845457, 1958.
36. HALLOWEL, A. T. Brevet S.U.A. 2413968, 1947.
37. VOHL, A. Ber. 19, 1886, 2345-6.
38. LACOSTE, R. G., MARTELL, A. E. J. Am. Chem. Soc. 77, 1955, 5512-5.
39. ULRICH, H. J. Chem. Soc. 1963, 1098-101.
40. HAUSSMAN, H., DIMORTH, H. Brevet R.F.G. 672370, 1939.
41. BALLE, G., ROSENBACH, J., DITTERS, G. Brevet S.U.A. 2210442, 1940.
42. MACK, L. Brevet S.U.A. 2336415, 1945.
43. * * * Brevet Anglia 507207, 1939, C.A. 34, 1940, p. 551.
44. * * * Brevet Anglia 501655.-6, 1939.
45. KALVER, W. A. Brevet S.U.A. 2056924, 1936.
46. TUCKER, G. R. Brevet S.U.A. 2046757, 1936.
47. * * * Brevet R.S.R. 55803, 1968; 68988, 1971.
48. * * * Brevet R.S.R. 86589, 1976.
49. BOCK, L. H., RAINEY, J. L. Brevet S.U.A. 2454542, 1948.
50. POLLAK, E. Brevet Anglia 519710, 1940.
51. BRUSON, H. A. Brevet S.U.A. 1952008, 1934; 2033092, 1936; 2036916, 1936.
52. HERSHMAN, P. R. Brevet S.U.A. 2153560, 1939.
53. SUTHARD, J. G. Brevet S.U.A. 2206062, 1940.
54. BOND, D. C., SAVOY, M. Brevet S.U.A. 2457634, 1948.
55. * * * Brevet S.U.A. 2823795, 1958.
56. INGOLD, C. K. Structure and Mecanism in Organic Chemistry, Corn. Univ., Press New York, 1953.
57. MILWIDSKY, B. M. Practical Detergent Analyses, Mac Nair, Dorland Comp., 1970.
58. LONGMAN, G. F. The Analysis of Detergent Products, J. Wiley, New York, 1975, p. 276—397.
59. HUMMEL, D. Identification and Analysis of Surface Active Agents J. Wiley, New York, 1970.

Intrat în redacție: 4.III.1983

RADU VÂLCEANU
NICOLETA VÂLCEANU
ION NEDA

Studiul asocierii prin legături de hidrogen a derivatului 2-hidroxifosforinanic

C.Z.; 541.5: 543.422.4: 547.558.1

Prin studii spectrofotometrice IR în tetrahidrofuran (THF), cloroform și dimetilsulfoxid (DMSO) deuterat, spectrometrie de masă și crioscopie în THF s-a pus în evidență existența în cazul derivatului 2-hidroxifosforinanic în solvenți nepolari a unei asociații preponderent dimere. Prin analiza spectrală în IR, s-au determinat entalpiile de disociere a dimerului în $CHCl_3$ și THF.

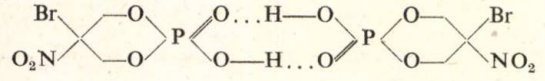
The IR spectra analyses, mass spectra and cryoscopic determination, show in 5-nitro-5-brom-2-hydroxi-2-oxo-1, 3, 2-dioxaphosphorinane in THF, DMSO and $CHCl_3$, the existence of a dimeric association. By the IR spectra analysis the dissociation enthalpy of the dimer has been determined.

С помощью ИК спектрофотометрии в тетрагидрофуране (ТГФ), хлороформе и дейтерированном диметилсульфоксиде, массспектрометрии и криоскопии в ТГФ было выявлено существование предпочтительно димерной ассоциации в случае 2-гидроксифосфоринанного производного в неполярных растворителях. ИК спектральным анализом определялись энтальпии диссоциации димера в $CHCl_3$ и ТГФ.

Legăturile de proton în chimia fosforului sînt, în general, mai puternice decît în cazul analogilor carboxilici [1]. Numeroși acizi ai fosforului sînt puternic asociați [2—6]. În cazul unor amide ale acizilor fosforului s-au pus în evidență legături de hidrogen intense care se manifestă prin deplasări puternice ale benzii de vibrație N—H [7 — 9], banda corespunzătoare grupării N—H neasociată putîndu-se pune în evidență prin diluție progresivă în solvenți nepolari [8].

Cu privire la derivatul 5-brom-5-nitro-2-hidroxi-2-oxo-1, 3, 2-dioxafosforinanic, investigațiile făcute au arătat că acesta prezintă, prin crioscopie, masă moleculară dublă față de cea determinată prin metoda spectrometriei de masă respectiv calculată teoretic (tabelul 1).

Aceasta a condus la presupunerea existenței în solvenți nepolari a unei asociații preponderent dimere, legată prin cîte două punți de proton:



Studiul efectuat se referă la investigația spectrofotometrică în IR a asocierii în soluție a acestui derivat.

Astfel, în spectrul în IR al unei soluții benzenice a derivatului 2-hidroxifosforinanic la o diluție de 0,0005 moli/l, nu apare o bandă liberă pentru grupele OH sau P = O neasociate.

Pe baza acestor constatări s-a tras concluzia că legăturile de hidrogen care se formează în cazul derivatului fosforinanic luat în studiu sînt deosebit de puternice, o disociere a asociației moleculare este posibilă doar în solvenți capabili să solvateze selectiv gruparea fosforilică sau hidroxilică.

Încercările spectrale în IR în cloroform, tetrahidrofuran (THF), sau dimetilsulfoxid (DMSO) au confirmat această presupunere.

Spectrele în IR în cloroform și THF prezintă, pe lîngă benzile atribuite grupelor OH și P = O asociate, și benzi care s-au atribuit grupelor respective neasociate, a căror pondere crește prin diluție progresivă.

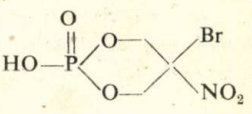
În figurile 1 și 2 se prezintă fragmente din spectrele în IR ale derivatului 2-hidroxifosforinanic în cloroform și DMSO deuterat.

În cazul efectuării spectrelor în IR în DMSO deuterat la 60 și 80°C, nu apar benzi de valență corespunzătoare grupei fosforil asociate.

Analizînd spectrele în IR se constată că pentru grupa fosforil neasociată apar două benzi de valență, fapt ce evidențiază existența derivatului 2-hidroxifosforinanic sub forma unui amestec format din doi stereoizomeri [9] (tabelul 2).

Tabelul 1

MASA MOLECULARĂ A DERIVATULUI 2-HIDROXI-1,3,2-DIOXAFOSFORINANIC, DETERMINATĂ PRIN DIVERSE METODE

Formula	Masa moleculară			
	teoretic	spectrometrie de masă	crioscopie în TFH	
			0,04 M	0,08 M
	262	262	510±20	525±15

Dr. ing. RADU VÂLCEANU, ing. NICOLETA VÂLCEANU și chim. ION NEDA, Centrul de Chimie — Timișoara.

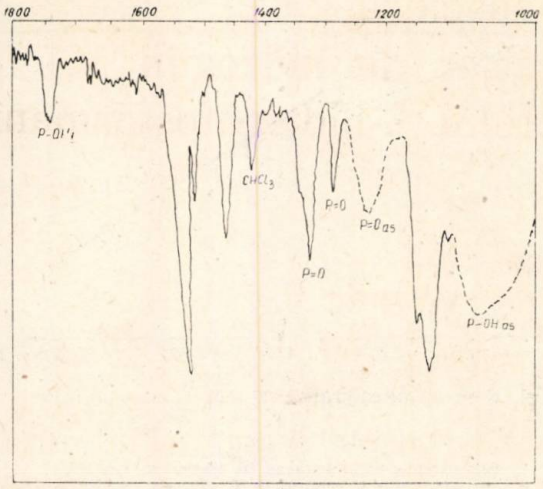


Fig. 1. Fragment din spectrul în IR în $CHCl_3$ (0,05 M) la 40°C).

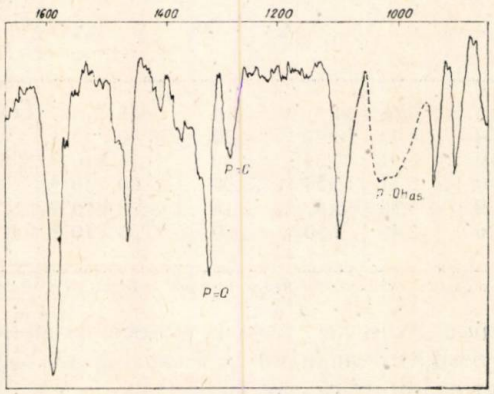


Fig. 2. Fragment din spectrul în IR în DMSO deuterat, la 60°C.

Forma relativ îngustă a benzilor O—H și P = O asociate indică o stare de legătură uniformă a hidrogenului din gruparea O—H, în concordanță cu o presupusă dimerizare.

Concentrațiile speciilor asociate și neasociate s-au determinat pornind de la intensitățile integrate ale semnalelor în IR.

Valorile concentrațiilor rezultă indirect folosindu-se următoarea metodă de calcul:

$$C_S = C_M + 2\ C_D$$

unde:

C_S este concentrația de substanță calculată din cantitatea cîntărită, masa moleculară și volumul soluției;

C_M, C_D — concentrațiile molare de monomer și dimer;

$$C_S = K_M S_M + 2\ K_D S_D$$

unde:

S_M, S_D sînt semnalele în IR pentru banda de asociat și neasociat;

Tabelul 2

BENZILE CARACTERISTICE VIBRAȚIEI GRUPELOR OH ȘI P=O ASOCIATE ȘI NEASOCIATE ÎN CLOROFORM, THF ȘI DMSO DEUTERAT

Nr. crt.	Solvent	Banda de vibrație, cm^{-1}				
		νOH as.	νOH liber	νP=O liber	νP=O as.	t, °C
1	Cloroform	1050	2750 1750	1310 1280	1130	30,5
2		1020	2720 1715	1325 1295	1125	40,5
3		990	2715 1700	1330 1300	1110	50,5
4	THF	1070	2725 1720	1310 1280	1140	40,5
5		1062	2710 1709	1315 1240	1235	55,5
9	DMSO deuterat	985	2708 1709	1320 1295	1130	75,0
7		1020	—	1315 1280	—	60,0
8		1012	—	1320 1295	—	80,0

K_M, K_D — factori care înmulțiți cu semnalele dau concentrațiile molare;

$$\frac{C_S}{S_M} = 2\frac{S_D}{S_M} K_D + K_M$$

Reprezentarea grafică a lui C_S/S_M în funcție de S_D/S_M dă o dreaptă din care rezultă valorile K_D și K_M (tabelul 3).

Tabelul 3

EXEMPLIFICAREA MODULUI DE CALCUL ÎN CAZUL EFECTUĂRII SPECTRELOR ÎN IR LA 40,5°C, ÎN $CHCl_3$

C_S, mol/l	S_M	S_D	C_S/S_M	S_D/S_M
0,100	9,15	39,81	0,0109	4,350
0,080	8,25	30,92	0,0096	3,747
0,060	6,91	22,05	0,0086	3,191
0,040	5,21	13,54	0,0076	2,598
0,020	3,53	5,82	0,0062	1,648
0,010	2,40	2,50	0,0041	1,041

Din datele tabelului 3 rezultă reprezentarea grafică din figura 3.

Conform ipotezei de dimerizare:

$$D \rightleftarrows 2\ M$$

unde D = dimerul și M = monomerul, trebuie ca valorile concentrației să satisfacă relația:

$$\frac{C_M^2}{C_D} = K \quad \text{sau:} \quad \frac{K_M^2}{K_D} \cdot \frac{S_M^2}{S_D} = K$$

unde:

$$k = \frac{K_M^2}{K_D} \quad \text{și:} \quad K^* = \frac{S_M^2}{S_D}$$

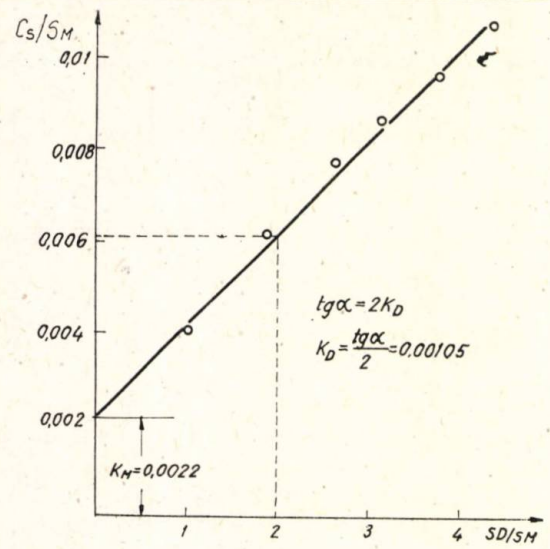


Fig. 3. Reprezentarea grafică a C_S/S_M în funcție de S_D/S_M.
(Valorile sînt luate din tabelul 3).

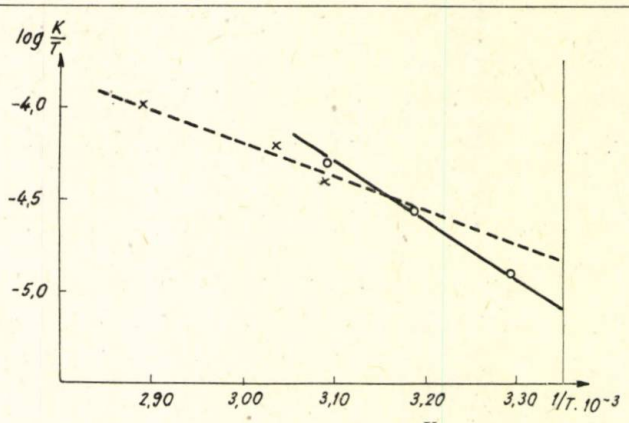


Fig. 4. Reprezentarea grafică a $\log \frac{K}{T}$ în funcție de $1/T$.:
× — Date obținute din spectrul în IR efectuat în THF.
○ — Date obținute din spectrul în IR efectuat în $CHCl_3$.

Rezultă pentru derivatul 2-hidroxifosforinanic la 40,5°C în cloroform următoarele constante de echilibru la dimerizare (tabelul 4).

Valorile medii ale constantelor de echilibru în $CHCl_3$ și THF sînt cuprinse în tabelul 5.

Entalpiile de disociere a dimerului în $CHCl_3$ și THF s-au determinat din reprezentarea grafică a $\log \frac{K}{T}$ în funcție de $1/T$ (fig. 4, tabelul 6).

Tabelul 4

CALCULUL CONSTANTEI DE ECHILIBRU LA DIMERIZARE, LA 40,5°C, ÎN $CHCl_3$

C_S, mol/l	S_M	S_D	$K^* = \frac{S_M^2}{S_D}$	$K = kK^*$	k
0,100	9,15	39,81	2,10	$9,45 \times 10^{-3}$	
0,080	8,25	30,92	2,20	$9,90 \times 10^{-3}$	
0,060	6,91	22,05	2,17	$9,76 \times 10^{-3}$	$4,5 \times 10^{-3}$
0,040	5,21	13,54	2,00	$9,00 \times 10^{-3}$	
0,020	3,53	5,82	2,14	$9,63 \times 10^{-3}$	
0,010	2,40	2,50	2,30	$10,35 \times 10^{-3}$	

K s-a calculat cu valorile din figura 3, avînd valoarea de $4,5.10^{-3}$.

În caracterizarea legăturilor de hidrogen, valorile entalpiilor de disociere sînt semnificative. Ele corespund ca mărime entalpiilor de disociere ale dimerilor puternice, o disociere parțială a asociației moleculare fiind posibilă doar în solvenți capabili să solvateze gruparea fosforilică sau hidroxilică.

Tabelul 5

VALORILE MEDII ALE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU

Nr. crt.	Solvent	Constanta de disociere a dimerului				
		30,5°C	40,5°C	50,5°C	55,5°C	75,0°C
1	$CHCl_3$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$9,68 \cdot 10^{-3}$	$16,21 \cdot 10^{-3}$	—	—
2	THF	—	$12,59 \cdot 10^{-3}$	—	$19,38 \cdot 10^{-3}$	$28,45 \cdot 10^{-3}$

acizilor carboxilici inferiori, în solvenți nepolari [10] și a unor amide ciclice [11] constituind un argument pentru existența a două legături de hidrogen în dimer.

Concluzii

Legăturile de hidrogen care se formează în cazul derivatului 2-hidroxifosforinanic sînt deosebit de

Tabelul 6

ENTALPIILE DE DISOCIERE A DIMERULUI ÎN $CHCl_3$ ȘI THF

Entalpiile de disociere a dimerului, kcal/mol	
cloroform	tetrahidrofuran
$8,52 \pm 0,50$	$5,35 \pm 0,50$

Entalpiile de disociere determinate prin spectrofotometrie în IR corespund ca mărime entalpiilor de disociere ale dimerilor acizilor carboxilici inferiori, în solvenți nepolari.

Biblingrafie

1. GRAYSON, M. și GRIFFITH, E. J. ,,Topics in Phosphorus Chemistry'' vol. VO, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto. 1969, p. 274.
2. PEPPARD, D. F., FERRARO, J. R. și MASON, G. W., J. Inorg. Nucl, Chem. 7, 1958, p. 231.
3. PEPPARD, D. F., FERRARO, J. R. și MASON, G. W., J. Inorg, Nucl, Chem. **16**, 1961, p. 246.
4. BELLAMY, L. J. și BECHER, J., J. Chem. Soc. A, 1952, p. 475.
5. PEPPARD, D. F. și FERRARO, J. R., J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 1957, p. 275.
6. PEPPARD, D. F., FERRARO, J. R. și MASON, G. W., J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 1959, p. 60.
7. CHITTENDEN, R. A. și THOMAS, L. C., Spectrochim. Acta A, **22**, 1966, p. 1449.
8. NYIQUIST, R. A., Spectrochim. Acta A, **19**, 1963, p. 713.
9. MOELWYN-HYGHES, E. A., ,,Physical Chemistry'' 2nd edition, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1961, p. 1031.
10. VÂLCEANU, R. și NEDA, I., Rev. chim. 27, 1976, p. 933.
11. VÂLCEANU, R. și SCHULZ, P., Phosphorus, **6**, 1976, p. 231.

Intrat în redacție: 29.X.1982

AUREL BÂLDEA
DAMIAN AXENTE
MIHAI ABRUDEAN
VASILE BIDIAN

Generator pentru producerea aerului îmbogăţit în oxigen prin adsorbţie pe tuf vulcanic

C.Z.; 662.76.036: 546.21

Se descrie funcţionarea unui generator de aer îmbogăţit în oxigen prin adsorbţie selectivă pe tuf vulcanic. S-a examinat concentraţia oxigenului şi capacitatea dinamică de producere, în funcţie de timpul de debitare, debitul de produs şi timpul de regenerare prin vidare. Concentraţii medii mai mari de oxigen (45—50%) se obţin la debite mici (5—10 l produs/kg tuf) şi timp de debitare lung (12—18 min.), în timp ce capacităţi mai mari se obţin la debite mari (20—25 l produs/kg tuf) cu scăderea concentraţiei oxigenului la 35—40%.

A generator of oxygen enriched air operative by selective adsorption of air components on natural and potassium modified forms of clinoptilolite is described. The oxygen average concentration and the dynamic production capacity versus production time (within one cycle), product output, and regeneration time were examined. The highest average concentration (45—50%) was obtained at low flow rates (5—10 l product/kg zeolite) and longer periods of production; greater capacities were obtained at higher flow rates (20—25 l product/kg zeolite) and shorter production time (8—10 min.) by decreasing oxygen concentration to 35—40%.

Описывается функционирование генератора воздуха, обогащенного кислородом селективной адсорбцией на вулканическом туфе. Экзаминировались концентрация кислорода и динамическая способность производства в зависимости от продолжительности подачи, выхода продукта и продолжительности регенерации под вакуумом. Бóльшие средние концентрации кислорода [40—50%] получаются при малых скоростях подачи [5—10л/кг туфа] и длительной подаче [12—18 мин], в то время как бóльшее производство получается при больших подачах [20—25 л/кг туфа] с уменьшением концентрации кислорода до 35—40%.

Separarea componentelor aerului pe tufuri vulcanice [1, 2], abordată într-o lucrare anterioară [3], s-a examinat pentru obţinerea parametrilor de funcţionare a unui generator de aer îmbogăţit în oxigen. S-a utilizat clinoptilolit din zăcămîntul Mîrşid, judeţul Sălaj, pentru care s-au obţinut anterior cele mai bune rezultate.

Partea experimentală

Determinările s-au făcut pe o instalaţie compusă din două turnuri, cu circa 20 kg tuf vulcanic per turn, ce funcţionează alternativ, permiţînd obţinerea simultană a datelor pentru două probe de tuf vulcanic (fig. 1). Aerul este uscat în prealabil pe două turnuri cu tuf vulcanic de Mîrşid, cu granulaţie de 2—3 mm, tratat chimic cu clorură de potasiu [4]. Turnurile au 1000 mm lungime şi 120 mm diametru, şi se pot regenera prin încălzire la 200°C (cu o rezistenţă electrică exterioară)şi evacuare timp de 4 ore, cu o pompă de vid preliminar, la 10^{-1}—10^{-2} mm Hg. Aerul uscat este admis în turnul de adsorbţie de 1 000 mm lungime

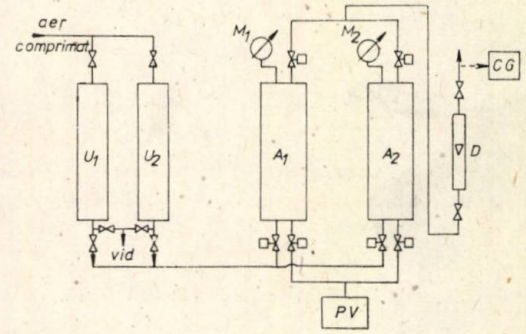


Fig. 1. Schiţa montajului experimental: A_1, A_2 — turnuri de adsorbţie cu tuf vulcanic; U_1, U_2 — turnuri de uscare şi purificare cu tuf vulcanic; D — debitmetru; GC — cromatograf de gaze; M_1, M_2 — manovacuummetre; PV — pompă de vid preliminar.

Dr. chim. AUREL BÂLDEA, dr. chim. DAMIAN AXENTE şi dr. ing. MIHAI ABRUDEAN, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj-Napoca.
Ing. VASILE BIDIAN, Institutul de Cercetări şi Proiectări Miniere pentru Substanţe Nemetalifere, Cluj-Napoca.

și diametru de 200 mm, în prealabil vidat (cu ajutorul unei pompe de vid preliminar, 4 Nm^3/h), pînă cînd presiunea atinge 1,2 atm, după care începe debitarea aerului îmbogățit în oxigen. În acest timp, celălalt turn se regenerează prin vidare. După scurgerea timpului prestabilit pentru debitare, are loc comutarea automată a circuitelor, astfel că se presurizează și începe debitarea prin cel de-al doilea turn de adsorbție și se regenerează primul.

Timpii de debitare, respectiv de vidare și presurizare, sînt fixați cu ajutorul unor relee de timp ce comandă robineții electromagnetici care comută circuitele de producere, respectiv de regenerare.

Inițial, încărcătura de tuf vulcanic din turnurile de adsorbție a fost activată, prin încălzire la 500°C și vid preliminar (10^{-1}—10^{-2} mm Hg), timp de 5 h, pentru îndepărtarea avansată a apei.

Analiza gazelor s-a făcut cu un cromatograf DC-7 cu detector catarometric, luînd probe de pe linia de aer îmbogățit la intervale de 2 min.

Determinările au fost efectuate pe tuf vulcanic de Mîrșid cu granulațiile de 0,8—1,25, 1,25—2,0 și 3,0—5,0 mm, utilizînd atît forma brută, cît și cea tratată chimic cu clorura de potasiu.

Pentru compararea datelor obținute în diferite condiții s-a definit o capacitate de producere a oxigenului (sub formă de aer îmbogățit) într-o oră de funcționare a instalației. Această capacitate s-a determinat cu ajutorul relației:

$$Q = \frac{q}{W} \text{ (N l oxigen/h kg tuf)} \qquad (1)$$

unde:

$$q = \frac{D(\bar{c} - 20{,}9)}{100} \cdot \frac{t_D}{t_D + t_P + t_V} \text{ (N l oxigen/h)}$$

în care:

D este debitul de aer îmbogățit produs, N l aer/h;

$\bar{c}$ — concentrația medie a oxigenului în aerul îmbogățit, %vol;

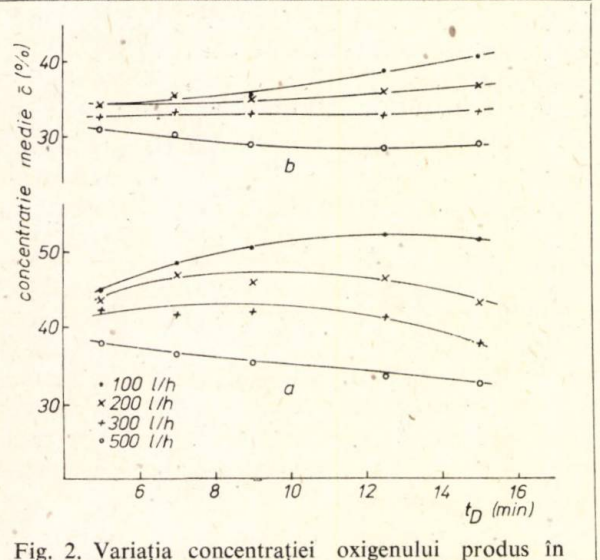


Fig. 2. Variația concentrației oxigenului produs în funcție de timpul de debitare pentru K-Mîrșid (*a*) și Mîrșid forma brută (*b*), cu granulația 1,25—2,0 mm, la diferite debite de producere.

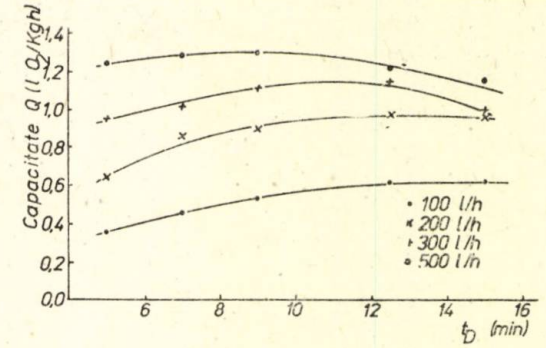


Fig. 3. Reprezentarea capacității de producere a oxigenului în funcție de timpul de debitare pentru K-Mîrșid (1,25—2,0 mm), la diferite debite.

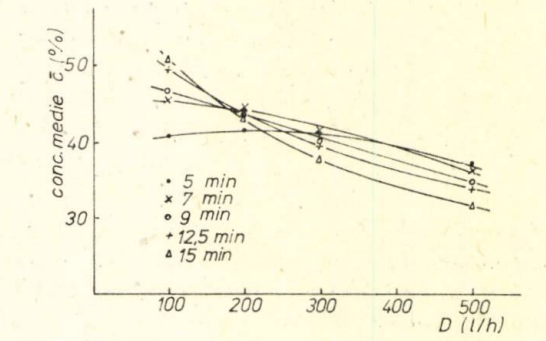


Fig. 4. Variația concentrației oxigenului în funcți de debitul de producere pentru K-Mîrșid (0,80—1,25 mm), la diferiți timpi de debitare.

t_D — timpul de debitare al turnului de adsorbție, min;

t_P — timpul de presurizare al unui turn, min;

t_V — timpul de regenerare prin vidare, min;

W — cantitatea de tuf vulcanic din turn, kg;

20,9 — concentrația oxigenului în aerul care intră în instalație, % vol.

În conformitate cu modul de funcționare a instalației, timpul de vidare este egal cu suma dintre timpul de debitare și cel de presurizare. În timpul presurizării turnului de adsorbție, o cantitate de aer de circa 7Nl/kg tuf este adsorbită de acesta [3], astfel că debitul de alimentare este mai mare decît cel necesar în timpul debitării aerului îmbogățit. S-a fixat timpul de presurizare la 3 min, iar timpii de debitare au fost cuprinși între 5 și 15 min, pentru majoritatea experiențelor.

Rezultate și discuții

În cursul experiențelor s-au măsurat debitul aerului îmbogățit în oxigen și concentrația oxigenului, avînd posibilitatea de a varia timpul de producere (respectiv, cel de regenerare prin vidare) și debitul de aer îmbogățit produs. În funcție de acești parametri s-au determinat concentrațiile oxigenului (fig. 2, a și b) pentru K-Mîrșid (schimbat ionic cu clorură de potasiu) și Mîrșid natural. Se vede că pentru forma schimbată cu potasiu se obțin concentrații mai mari, așa cum s-a determinat anterior [3]. În continuare, vor fi discutate numai rezultatele pentru K-Mîrșid, acestea prezentînd interes practic. Din aceste date s-au obținut capacitățile de producere în funcție de timpul de

debitare, pentru diferite debite (fig. 3). Reprezentări similare s-au făcut pentru dependența concentrației oxigenului din aerul îmbogățit de debitul de producere (fig. 4) și a capacității de producere în funcție de debit (fig. 5), pentru diferiți timpi de debitare, respectiv de regenerare prin vidare. Se observă că pentru debite mici se obțin concentrațiile medii de oxigen cele mai ridicate (fig. 2 și 4), dacă timpul de debitare este mai lung, situația inversîndu-se la debite mari. Capacitățile cresc cu timpul de debitare pentru debite mici (fig. 3 și 5), și, așa cum s-a arătat, situația se inversează la debite mai mari.

S-a fixat manual timpul de vidare la 8 min și s-a produs aer îmbogățit la diferiți timpi de debitare (aceiași cu cei folosiți pentru cazul $t_V = t_P + t_D$), (fig. 6). În comparație cu datele din figura 3, capacitățile sînt mult mai mici, așa cum era de așteptat, urmărind diagrama presiunii la regenerare (fig. 7).

Evacuarea turnului cu aer îmbogățit în azot are loc mai încet decît a unui volum echivalent cu cel al capacității statice de adsorbție a zeolitului din turn. În figura 7 s-a inclus curba variației presiunii la evacuarea unui vas cu volum dublu față de cel al gazului adsorbit.

Modificarea timpului de presurizare între 2—10 min nu influențează performanța turnului, fapt ce concordă cu observația anterioară [3], că echilibrul de adsorbție se stabilește în mai puțin de un minut.

Timpul de debitare între 5 și 15 min răspunde posibilității de regenerare prin vidare, la timpi mai scurți regenerarea este incompletă și performanțele turnului de adsorbție scad atît în ceea ce privește concentrația în oxigen a aerului produs, cît și a capacității de producere. La timp de debitare (respectiv de vidare) mai lung capacitatea începe să scadă, datorită faptului că concentrația oxigenului scade spre cea naturală, cu atît mai repede, cu cît debitul este mai mare. Creșterea debitului peste 500 Nl/h pe turnul folosit duce la scăderea mai rapidă a concentrației pe parcursul unui ciclu ce diminuează serios concentrația medie.

S-a încercat și o reprezentare a capacității de producere a oxigenului în funcție de un timp redus:

$$\tau = \frac{t_D}{t_D + t_P + t_V},$$

care ar sugera fracția de timp în care un astfel de turn este activ, adică ar produce aer îmbogățit (fig. 8).

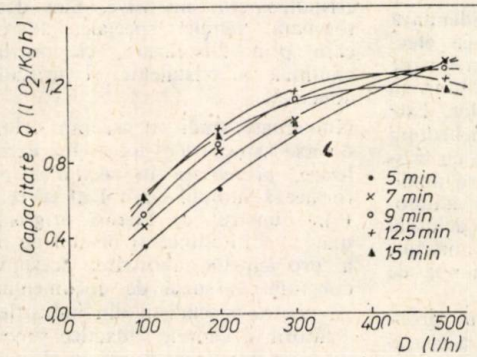


Fig. 5. Reprezentarea capacității de producere în funcție de debit pentru K-Mîrșid (1,25—2,0 mm), la diferiți timpi de debitare.

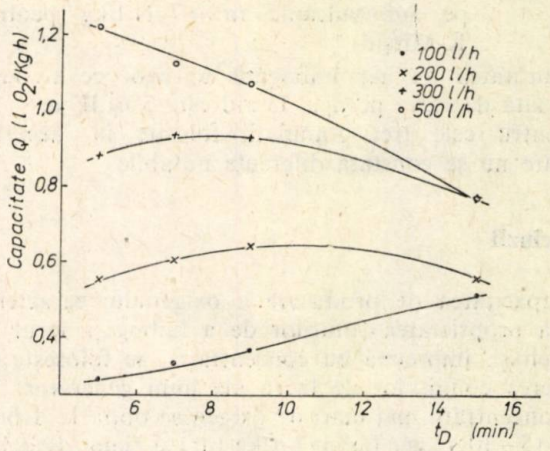


Fig. 6. Reprezentarea capacității de producere în funcție de timpul de debitare pentru o regenerare prin vidare timp de 8 min. pentru K-Mîrșid (1,25 —2,0 mm), la diferite debite.

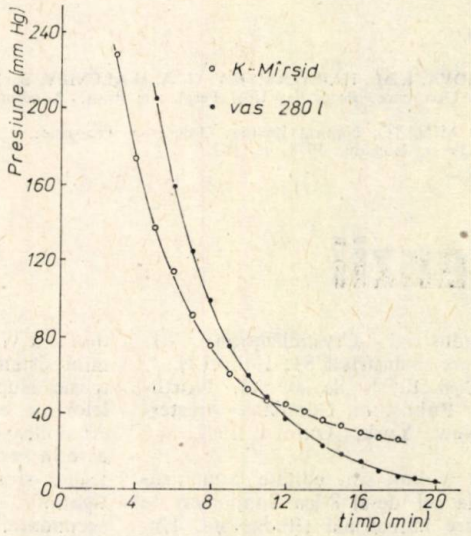


Fig. 7. Variația presiunii la regenerare a turnului cu K-Mîrșid (1,25—2,0 mm), în comparație cu evacuarea unui vas cu aer de 280 l cu o pompă de vid preliminar de 4 m³/h.

Se observă din aceste curbe existența unor maxime, asemănătoare cu cele din figura 3, pentru fiecare debit utilizat. Acest maxim arată existența unui timp redus optim pentru care capacitatea este maximă.

Într-un sistem practic pentru producerea oxigenului trebuie să se țină seama de cantitatea de aer uscat de alimentare necesar pentru a produce o anumită cantitate de oxigen, precum și de evacuarea aerului adsorbit cu o pompă de vid pentru regenerarea turnului. Pentru o instalație cu trei turnuri de adsorbție funcționînd la o presiune cu puțin peste cea atmosferică debitul de alimentare se calculează astfel:

$$D_A = D + 3n_c\, Wa$$

unde:

D_A este debitul de alimentare;
n_c — numărul de cicluri complete (adsorbție — regenerare) ale unui turn într-o oră;

a — capacitatea de adsorbție statică a aerului pe tuf vulcanic ($a = 7$ N l/kg pentru K-Mîrșid)

Cantitatea de aer îmbogățit în azot ce trebuie evacuată de către pompa de vid este $3\ n_c\ W\ a$.

Pentru cele trei granulații folosite în această lucrare nu se constată diferențe notabile.

Concluzii

Capacitatea de producere a oxigenului caracterizează proprietatea tufurilor de a îmbogăți aerul în oxigen și, împreună cu concentrația, se folosește la alegerea condițiilor de lucru ale unui generator.

Concentrații mai mari de oxigen se obțin la debite mici (5—10N l aer îmbogățit/kg tuf) și timpi de debitare lungi (12—18 min), în timp ce capacități mai mari se obțin la debite mari (20—25 Nl aer îmbogățit/kg tuf) și timpi de debitare scurți (8—10 min), cu o oarecare diminuare a concentrației oxigenului.

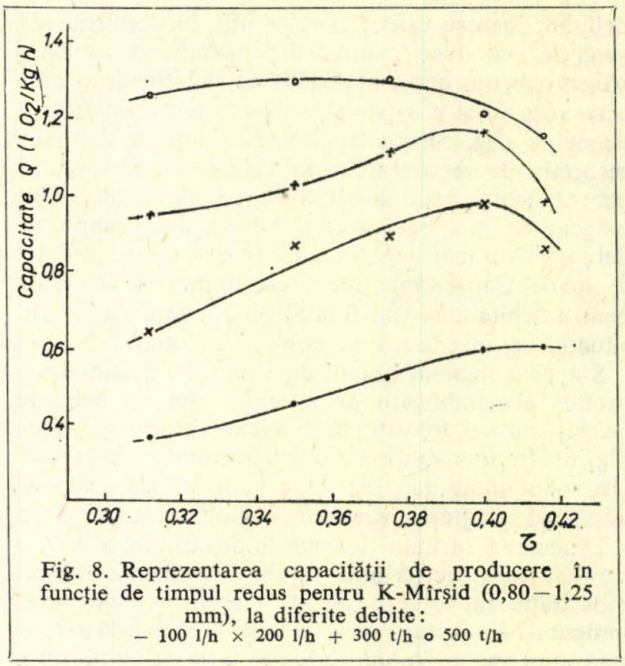


Fig. 8. Reprezentarea capacității de producere în funcție de timpul redus pentru K-Mîrșid (0,80—1,25 mm), la diferite debite:
— 100 l/h × 200 l/h + 300 t/h o 500 t/h

Bibliografie

1. GALABOVA, I. M., HARALAMPIEV, G. A. și ALEXIEV, B. Natural Zeolites Occurence, Properties, Use. Pergamon Press, London, 1978, p. 431.
2. HIDEO MINATO, Natural Zeolites Occurence, Properties, Use. Pergamon Press, London, 1978, p. 509.
3. AXENTE, D., BÂLDEA, A., ABRUDEAN, M., ROMAN, I. și BIDIAN, V., Rev. Chimie, 31, nr. 10, 1980, p. 972.
4. AXENTE, D., BÂLDEA, A., ABRUDEAN, M., ROMAN, I. și BIDIAN, V., Rev. Chimie, 31, nr. 7, 1980, p. 656.

Intrat în redacție: 25.X.1982

recenzii

* * * Industrial Crystallization '81. **Cristalizare industrială'81,** Editori S. J. JANČIĆ și E. J. de JONG, North-Holland Publishing Compahy Amsterdam, New York, Oxford, 1982.

În acest volum sînt editate comunicările de la cel de-al 8-lea Simpozion de cristalizare industrială (Budapesta, Ungaria, 23—30 septembrie 1981), însumînd 85 articole, rod al studiilor întreprinse în 60 laboratoare din 13 țări. Numărul mare de lucrări atestă importanța deosebită ce se acordă științei și tehnologiei cristalizării, datorită utilizării sale tot mai frecvente, în procesele industriale, ca metodă de purificare, separare sau recuperare a componenților.

Lucrările sînt grupate în șase capitole, reprezentînd secțiunile de desfășurare a simpozionului: fundamente teoretice ale cristalizării, nucleația secundară, impurități și adaosuri, modelarea și proiectarea cristalizoarelor, cristalizarea industrială și poster.

Primul capitol cuprinde articole care abordează probleme teoretice ale cristalizării, în special, privind dinamica procesului de cristalizare. Efectul evoluției termice a soluției asupra nucleației omogene este exemplificat, pentru soluții apoase de $KBrO_3$. Se propune o metodă de standardizare a aprecierii cineticii de cristalizare, pentru proiectarea cristalizoarelor, din date de densitatea populației de cristali. Pentru controlul dimensiunii cristalelor (CSD), este prezentată o cale de măsurare, în flux continuu, a vitezei de nucleație, cu ajutorul unui sistem cu laser. Este dezvoltată o teorie asupra legii de creștere a cristalelor de electroliți, din soluții apoase. Al doilea capitol este deschis de o trecere în revistă a stadiului actual de înțelegere și a căilor de continuare a investigațiilor, privind fenomenul nucleației secundare. Mai multe lucrări abordează aspecte privind influența diverșilor parametri, a condițiilor de operare, a formei, a materialului de construcție și a vitezei agitatorului, a concentrației și a proprietăților suspensiei și a condițiilor hidrodinamice asupra nucleației secundare și a mecanismelor sale. De asemenea, este prezentat efectul inhibitor al amestecurilor dizolvate în nucleația de contact și creșterea nucleelor secundare.

În capitolul al treilea se evidențiază progresele realizate în elucidarea efectelor aditivilor asupra fenomenelor de nucleație și contribuția impurităților, în procesele de creștere a cristalelor. Este tratată, teoretic, problema incluziunii adaosurilor izomorfe în sărurile cu cristale hidratate. În alte lucrări, se analizează influența naturii unor aminoacizi impurități, la cristalizarea acidului glutamic și a concentrației de inhibitor, în viteza de creștere a cristalelor de sulfat de calciu.

Următoarea secțiune a dezbătut problemele de proiectare și modelare a aparatelor de cristalizare, la scară laborator, pilot sau industrială. Sînt discutate erorile introduse la utilizarea metodei bilanțului populației de cristale, pentru obținerea datelor de proiectare; se apreciază că aceste neajunsuri sînt înlăturate, în cazul folosirii distribuției cumulative a dimensiunii cristalelor. Pentru proiectarea cristalizoarelor, cu funcționare continuă, se propune o ecuație de corelare a datelor de pe un cristalizor discontinuu. Sînt cercetate efectele geometriei, ale dimensiunii aparatului de cristalizare, ale intensității agitării și ale densității suspensiei asupra cineticii de cristalizare.

În capitolul privind cristalizarea industrială sînt tratate diferite probleme, legate de funcționarea, în unități productive, a aparatelor de cristalizare: aplicarea modelării matematice și tehnicilor de optimizare, operarea economică, din punct de vedere energetic, utilizarea cristalizoarelor intensive. Sînt descrise, totodată, tehnici speciale, de purificare prin cristalizare, ca purificarea continuă a cristalelor și cristalizarea aductivă.

Numeroase studii, consacrate celor mai diverse aspecte ale proceselor de cristalizare, prezentate în secțiunea poster, formează ultimul capitol al cărții.

Prin numărul de lucrări originale reunite, multitudinea și nivelul de tratare a problemelor abordate, acest volum constituie o sursă de documentare, la zi, pentru specialiștii din industrie, cercetătorii și cadrele didactice preocupați de acest important domeniu al ingineriei chimice.

T. STOICA

EUGENIA IVANA
LUCIA BEJAN
IVONA MOLDOVEANU
NICOLAE GEORGESCU
DOREL CRIȘAN
ILIE BUCUR

Reducerea unor catalizatori de nichel cu amestecul de vapori de apă—metan

C.Z.: 66.097.3: 546.74: 66.094.1

A fost studiată reducerea cu amestecul vapori de apă/metan a unor catalizatori de nichel. Analiza rezultatelor experimentale arată că reducerea catalizatorilor cu amestecul vapori de apă/metan ~4,0—5,0 molar în intervalul de temperatură 600—850 °C crește cu temperatura, cu timpul de reducere. Cea mai mare parte din oxidul de nichel ce poate fi redus la o anumită temperatură este trecut în formă activă, în prima oră de reducere. S-a constatat că numai o parte din fracția spinelică se reduce.

The reduction of some nickel-alumina catalysts by steam reforming of methane has been studied. Th experimental data show that by using a~4—5 molar ratio steam: methane in the temperature range 600—850 °C, the degree of catalyst reduction increases with temperature, time of reduction. Most of the nickel oxide which can be reduced at a given temperature, has been transformed into an active form in the first hour of the process. The results show that only a part of the spinel form has been reduced.

Было изучено восстановление некоторых никелевых катализаторов с помощью смеси водяной пар/метан. Анализ экспериментальных результатов показывает, что восстановление катализаторов смесью водяной пар/метан (молярное соотношение ~4,0—5,0) в интервале температур 600—850°C усиливается с ростом температуры, продолжительности восстановления. Большая часть окиси никеля которая может быть восстановлена при определенной температуре переходит в активную форму в первый час восстановления. Было констатировано, что только часть шпинельной фракции восстанавливается.

Condițiile de reducere și modificările structurale care apar la reducerea catalizatorilor de oxid de nichel cu suport de alumină sînt determinate de metodele de preparare și de condițiile de stabilizare termică [1—11], de raportul componentă activă — suport [4; 12—16], de natura și structura fizică a suportului [17—23].

Natura suportului influențează proprietățile și performanțele catalizatorilor prin intermediul interacțiunilor cu oxidul de nichel [17—20].

Micșorarea vitezei de reducere, creșterea energiei de activare a procesului reducerii, precum și capacitatea scăzută de reducere a oxidului de nichel depus pe alumină față de oxidul de nichel liber reflectă prezența interacțiunilor puternice dintre oxidul de nichel și alumină [8; 19—21].

În procesul preparării și stabilizării termice a catalizatorului în funcție de raportul componentă activă—suport se formează faze diferite (soluții solide, spineli), cu grade de cristalizare variate, care au capacități de reducere diferite de cele ale oxidului de nichel liber. În plus, tipul de structură determină și temperatura de reducere a unui catalizator.

Cercetările privind capacitatea de a se reduce și condițiile de reducere a oxidului de nichel liber și a catalizatorilor de nichel cu suport de alumină furnizează date referitoare la tăria interacțiunilor suportului cu oxidul de nichel, la gradul de dispersie a oxidului de nichel pe suprafața suportului [24] la fracțiunea de oxid de nichel care poate fi redusă [25—30].

Lucrarea își propune cercetarea unor aspecte ale reducerii unor catalizatori de nichel cu amestecul vapori de apă — metan.

Partea experimentală

Experimentele de reducere au fost efectuate pe doi catalizatori (NC-3 și NC-2S), obținuți prin metoda coprecipitării și, respectiv, a impregnării. Cataliza-

Chim. EUGENIA IVANA, chim. LUCIA BEJAN, chim. IVONA MOLDOVEANU, chim. NICOLAE GEORGESCU și ing. DOREL CRIȘAN, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Chim. ILIE BUCUR, Centrul de Cercetări de Îngrășăminte Chimice — Craiova.

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND REDUCEREA CATALIZATORULUI NC-3 CU, $H_2O/CH_4 \approx 4{,}54—5{,}4$; $t = 600$, 700°C

t_{medie}, °C	Viteza volumară medie a CH_4, h^{-1}	Raport molar H_2O/CH_4	Durata experimentului, min	Momentul efectuării experimentului, min	Compoziția gazelor uscate rezultate la reducerea catalizatorului			
					H_2, %	CO, %	CO_2, %	CH_4, %
600	463	5,44	60	30	74,17	2,39	13,5	9,33
				50	76,40	3,89	14,87	4,81
600	510	4,54	127	4	73,99	6,57	12,25	7,19
				8	78,03	5,03	12,27	4,67
				57	78,69	4,65	12,59	4,50
				115	78,40	5,10	12,60	4,40
600	488	4,71	180	8	76,07	3,27	14,09	6,63
				53	77,73	4,01	13,45	4,81
				113	77,27	4,64	14,65	3,42
				165	78,86	4,58	13,33	3,21
712	511	4,98	60	52	81,03	7,40	11,37	0,20
700	472	5,41	125	4	71,25	6,46	15,33	6,67
				8	80,14	7,95	10,92	0,97
				54	80,02	7,51	12,54	—
				115	80,25	7,91	11,81	—
700	440	4,67	180	55	82,33	6,76	10,90	—
				118	81,11	8,70	9,89	—

torii au un conținut aproximativ egal de Ni, iar suportul este alumina.

Reducerea s-a făcut cu amestecul vapori de apă — metan în raport molar 4,0—5,0, la viteze volumare ale metanului cuprinse între 300 și 600 h^{-1} și în intervalul de temperatură de 600—850°C. Timpul de reducere a variat între 1 și 3 ore. Catalizatorii au fost sfărîmați și sortați folosindu-se fracțiunea granulometrică 2—2,5 mm, iar volumul de catalizator utilizat a fost de 9 cm^3.

Înainte de reducere, fiecare probă de catalizator a fost uscată timp de 24 ore în etuvă, la 140°C. Uscarea a fost continuată timp de 3 ore, la 400°C, și 1 oră la 800°C, în curent de argon uscat. Încălzirea catalizatorului pînă la temperatura de lucru și răcirea au fost efectuate în curent de argon cu debitul de 10—15 l/h. Cantitatea de vapori de apă necesară era introdusă în reactor prin intermediul unui vaporizator conectat la o pompă microdozatoare. Vaporii de apă erau antrenați de metanul folosit ca reactant.

Variația în greutate a catalizatorilor s-a determinat prin cîntărirea celulei de reacție umplută cu catalizator înainte și după terminarea experimentului.

Cîntăririle s-au efectuat în curent de argon, la temperatura de reducere. Probele prelevate din catalizatorii reduși în condiții diferite au fost analizate prin difracție de raze X. La cîteva probe din catalizatorul NC-2S s-au înregistrat spectrele în IR.

Rezultate și discuții

Compoziția fazei solide a catalizatorului se modifică în cursul procesului de reducere. Prin întreruperea reducerii în anumite momente și analiza structurii fazei solide se pot obține date despre mersul reacției de reducere. Informații la fel de utile se pot obține prin analiza compoziției probelor de gaze prelevate la intervale de timp prestabilite.

Corelarea modificării structurii fazei solide și a compoziției gazelor rezultate din reacție în diferite momente ale procesului de reducere oferă posibilitatea urmăririi și controlului procesului de reducere a catalizatorului.

Examinarea compoziției gazelor rezultate din reacția de reducere arată că modificarea concentrației CO_2, CO, H_2 și CH_4 poate fi corelată cu gradul de reducere a catalizatorului.

Astfel, în primele 8 min de la începerea reducerii, concentrația CO_2 este mult mai mare decît concentrația CO.

Pe măsura avansării procesului de reducere, rapoartele CO_2/CO și H_2/CO se apropie de o valoare constantă, corespunzătoare conversiei metanului cu vapori de apă la temperatura considerată și la raportul $H_2O/CH_4 \approx 4{,}0-5{,}0$.

Reducerea catalizatorului de nichel depus pe alumină cu amestecul H_2O cu CH_4 începe ca urmare a reacției directe a metanului cu oxidul de nichel (reacția 1) [26, 31]:

$$CH_4 + 4NiO = 2H_2O + 4Ni + CO_2 \qquad (1)$$

Datele termodinamice ale acestei reacții pot fi calculate prin combinarea reacțiilor (2), (3), (5) și (6). De asemenea, pentru faza de început al procesului de reducere poate fi implicat și carbonul [32], rezultat din disocierea metanului reacția (2), respectiv (3):

$$C + NiO \rightleftarrows CO + Ni \qquad K_{600°C} = 85{,}51 \qquad (2)$$

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \qquad K_{600°C} = 1{,}29 \qquad (3)$$

Nichelul metalic, acumulîndu-se, catalizează reacția metanului cu vaporii de apă, ca un proces secundar (reacția 4) [33], rezultînd H_2 și CO, ambele fiind gaze reducătoare:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \qquad K_{600°C} = 0{,}499 \qquad (4)$$

Acestea au rolul determinat în reducerea ulterioară a catalizatorului, reacțiile (5) și (6) [9]:

$$H_2 + NiO \rightleftarrows H_2O + Ni \qquad K_{600°C} = 29{,}26 \qquad (5)$$

$$CO + NiO \rightleftarrows Ni + CO_2 \qquad K_{600°C} = 306{,}4 \qquad (6)$$

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \qquad K_{600°C} = 0{,}128 \qquad (7)$$

$$C + {}_2H_2O \rightleftarrows CO_2 + {}_2H_2 \qquad K_{600°C} = 0{,}0014 \qquad (8)$$

După cum rezultă din reacțiile (1—6), schimbarea compoziției gazelor rezultate poate da informații despre mersul procesului de reducere. La un moment dat, însă, H_2 și CO rezultate din reacția (4) sînt în cantități incomparabil mai mari decît cantitățile necesare consumate în reacțiile de reducere (5) și (6), avîndu-se în vedere volumul mic al probei de catalizator (9 cm^3); de aceea, analiza compoziției produselor de reacție dă informații asupra desfășurării procesului de reducere numai în primele minute de la introducerea agentului reducător.

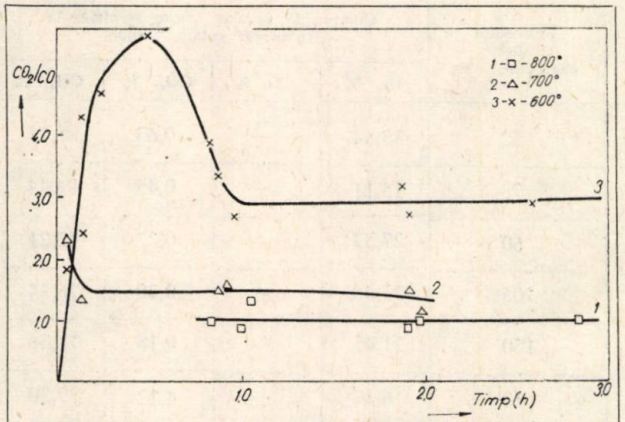


Fig. 1. Dependența raportului CO_2/CO de timpul de reducere a catalizatorului NC—3 la viteza volumară de 500 h^{-1} și la diferite temperaturi:
1 — 800°C; *2* — 700°C; *3* — 600°C.

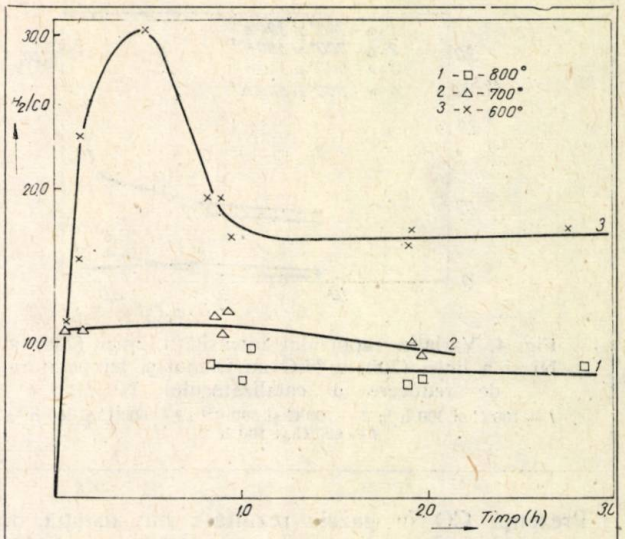


Fig. 2. Variația raportului H_2/CO cu timpul de reducere a catalizatorului NC-3, la viteza volumară de 500 h^{-1} și la diferite temperaturi:
1 — 800°C; *2* — 700°C; *3* — 600°C.

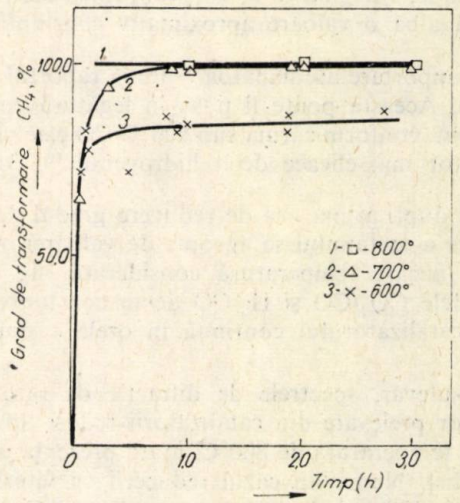


Fig. 3. Dependența gradului de transformare a CH_4 de timpul de reducere, la viteza volumară de 500 h^{-1} și în intervalul de temperaturi 600—800°C:
1 — 800°C; *2* — 700°C; *3* — 600°C.

1. *Reducerea catalizatorului NC-3*

În tabelul 1 este trecută compoziția gazelor rezultate la reducerea catalizatorului NC-3, în funcție de timp și de temperatură. Analiza modificării concentrației produselor de reacție cu timpul arată că, după o oră de reducere, indiferent de temperatură și viteza volumară, compoziția gazelor nu se mai modifică semnificativ.

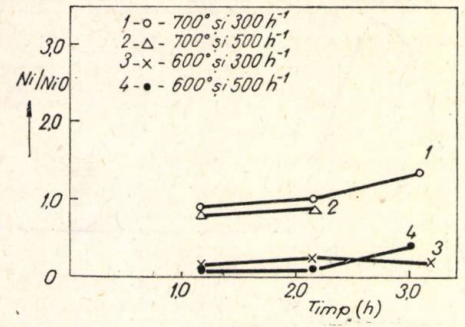


Fig. 4. Variația raportului intensității liniei (200) a Ni și a liniei (200) a NiO cu timpul și temperatura de reducere a catalizatorului NC-3.:
1 — 700°C și 300 h^{-1}; *2* — 700°C și 500 h^{-1}; *3* — 600°C și 300 h^{-1}; *4* — 600°C și 500 h^{-1}.

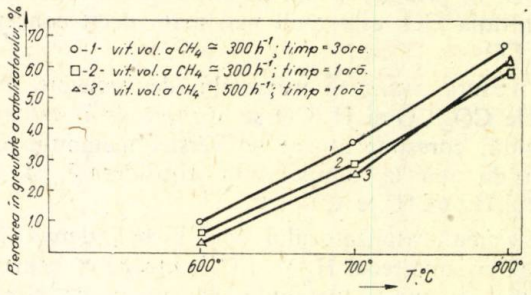


Fig. 5. Pierderea în greutate prin reducerea catalizatorului NC-3 în funcție de temperatură și viteza volumară a CH_4:
1 — 300 h^{-1}; timp = 3 h; *2* — 300 h^{-1}; timp = 1 h; *3* — 500 h^{-1}; timp = 1 h.

Prezența CO în gazele rezultate din reacția de reducere în stadiul inițial poate fi asociată cu reacțiile termodinamic posibile (2) și (7).

Variația raportului CO_2/CO în timp (fig. 1) arată că la 600°C acesta crește rapid, atingînd un maxim, apoi scade, ajungînd ca la sfîrșitul primei ore de reducere să aibă o valoare aproximativ constantă.

O comportare asemănătoare are și raportul H_2/CO (fig. 2). Aceasta poate fi pusă în legătură cu faptul cunoscut, conform căruia sub 800°C CO este un agent reducător mai eficace decît hidrogenul [9, 31].

Deși după prima oră de reducere gradul de transformare a metanului se apropie de valoarea maximă pentru fiecare temperatură considerată (fig. 3), iar rapoartele CO_2/CO și H_2/CO devin constante, reducerea catalizatorului continuă în orele a doua și a treia.

Într-adevăr, spectrele de difracție de raze X ale probelor prelevate din catalizatorii reduși timp de o oră, la temperatura de 800°C, arată prezența oxidului de nichel. Numai în cazul reducerii cu viteză volumară de 500 h^{-1}, la temperatura de 800°C, în spectrul de difracție nu s-a mai decelat prezența oxidului de nichel după o oră de reducere.

În figura 4 este prezentată variația raportului intensității (200) a Ni și a liniei (200) a NiO rămas neredus, în funcție de temperatura și timpul de reducere.

Desigur, nichelul redus nu provine numai din reducerea oxidului de nichel liber, ci și a oxidului de nichel din soluțiile sale solide cu alumina și a aluminatului de nichel. Într-adevăr, în difractogramele probelor luate din catalizatorul neredus, apar liniile aluminatului de nichel prost cristalizat. Spectrele de difracție au evidențiat faptul că aluminatul de nichel din acest catalizator se reduce în proporție mică. Aluminatul de nichel este prezent chiar și în probele reduse la 800°C timp de 3 ore. Aceste rezultate arată că în formă activă poate fi transformată numai o parte din nichelul introdus sub forma unui compus oarecare în procesul de obținere a catalizatorului. Fracțiunea din nichelul total care poate fi trecută în formă activă prin reducere depinde de metoda de preparare și de condițiile de stabilizare termică a catalizatorului [1—11].

Tabelul 2

ÎNCERCĂRI EXPERIMENTALE DE REDUCERE A CATALIZATORULUI NC-2S CU $H_2O/CH_4 \approx 3{,}5—5{,}0$ LA $t = 700$ ȘI 800°C

t medie, °C	Viteza volumară medie a CH_4, h^{-1}	Raport molar H_2O/CH_4	Durata experimentului, min	Momentul efectuării analizelor, min	Compoziția gazelor uscate rezultate la reducerea catalizatorului			
					H_2, %	CO, %	CO_2, %	CH_4, %
700	421	3,51	81	52	13,64	—	0,63	85,73
				78	15,11	—	0,45	84,44
700	291	5,14	180	60	27,57	—	0,23	72,21
				105	23,46	—	0,20	76,34
				150	21,45	—	0,18	78,36
800	342	4,24	65	52	6,47	—	4,22	89,30
800	488	5,05	65	30	20,75	urme	1,19	78,04
				54	18,04	urme	1,46	80,49

Modificarea compoziției formelor oxidate ale catalizatorului a fost pusă în evidență și de pierderea în greutate a catalizatorului în funcție de temperatură și timpul de reducere. Pierderea cea mai mare în greutate se produce în prima oră de reducere pentru toate temperaturile. Scăderea în greutate în ora a doua și a treia este foarte mică, mai ales pentru temperatura de 800°C (fig. 5). Rezultatele privind pierderea în greutate a catalizatorului prin reducere se corelează bine atît cu variația raportului intensității liniei (200) Ni și a liniei (200)NiO, cît și cu modificarea compoziției gazelor rezultate din reducere. Aceste fapte arată că cea mai mare parte a nichelului ce poate fi trecut în formă activă la o anumită temperatură se reduce în primele 40—50 min. În orele a doua și a treia gradul de reducere se modifică mult mai încet.

2. *Reducerea catalizatorului NC-2S.*

Reducerea catalizatorului NC-2S a fost urmărită prin analiza gazelor rezultate în procesul de reducere și prin studierea structurii fazei solide a catalizatorului.

Ca și în cazul catalizatorului NC-3, modificarea structurii fazei solide în funcție de timp și temperatură de reducere a fost studiată prin difracție de raze X, prin determinarea pierderii în greutate a catalizatorului în procesul de reducere, cu ajutorul spectrelor în IR. Ca indiciu al reducerii oxidului de nichel s-a luat raportul intensității liniei (200) a nichelului metalic și a liniei (024) a α -aluminei (suportul).

Catalizatorul NC-2S nu s-a redus la temperaturi sub 850°C prin trecerea directă a amestecului $H_2O/CH_4 \approx 3{,}5-5$ molar; rezultatele încercărilor de a reduce catalizatorul NC-2S la temperaturile de 700 și 800°C, folosind amestecul $H_2O/CH_4 \approx 3{,}5-5$ molar, sînt trecute în tabelul 2.

Analiza compoziției gazelor ieșite din zona de reacție a arătat că 80—90% din metan rămîne netransformat pentru temperatura de 800°C. În diagramele de difracție ale acestor probe nu a fost decelată prezența nichelului metalic, în schimb liniile nichelului metalic au fost identificate în spectrele de difracție ale probelor reduse la 800°C cu viteza volumară de 500 h^{-1}. Pentru aceste condiții de reducere metanul constituie 79% din volumul gazelor rezultate din reacție.

Pentru inițierea procesului de reducere la temperatura de 800°C, timp de 10—12 min, peste catalizatorul oxidat s-a trecut amestecul $H_2O/CH_4 \approx 4{,}5-5$ molar. La temperatura de 700°C, reducerea catalizatorului nu s-a produs cînd pentru inițierea reacției s-a folosit amestecul $H_2O/CH_4 \approx 2{,}4$, molar timp de 20 min.

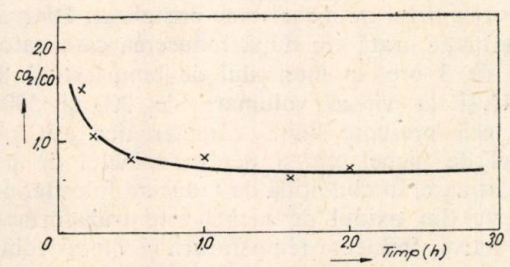


Fig. 6. Variația raportului CO_2/CO cu timpul de reducere a catalizatorului NC-2S la $T = 850$°C și viteza volumară a $CH_4 \sim 500$ h^{-1}.

Mecanismul de inițiere a reacției de reducere poate fi următorul: inițial, metanul se disociază după reacția (3); prin gazeificarea cărbunelui rezultă hidrogen și oxid de carbon, reacțiile (7) și (8) [34]. În prezența unor cantități mari de H_2 și CO, amîndouă fiind gaze reducătoare, este inițiată reducerea oxidului de nichel, reacțiile (5) și (6). La reducerea oxidului de nichel poate participa și cărbunele rezultat din disocierea CH_4 (reacția 3). Nichelul metalic, odată format, catalizează reacția de conversie a metanului cu apă (reacția 4), mărind concentrația gazelor reducătoare.

Reacția de reducere se desfășoară bine la temperatura de 850°C, folosind ca agent reducător amestecul de vapori de apă / metan la un raport molar 4—5. Schimbarea compoziției gazelor cu timpul de reacție este prezentată în tabelul 3 și figurile 6 și 7.

În primele 30 min, compoziția gazelor se modifică mult; după 4 min de la începerea reacției CH_4 constituie în medie 55% din volumul produselor de reacție uscate; după 8 min, concentrația CO este de 9%, a CO_2, de 11%, iar gradul de transformare a metanului este de 99%.

Aceste modificări ale compoziției gazelor rezultate din reacția de reducere într-un interval scurt de timp este reflectată de creșterea gradului de reducere a

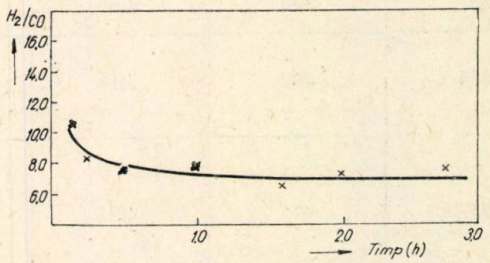


Fig. 7. Variația raportului H_2/CO cu timpul de reducere a catalizatorului NC-2S la $T = 850$°C și viteza volumară a $CH_4 \sim 500$ h^{-1}.

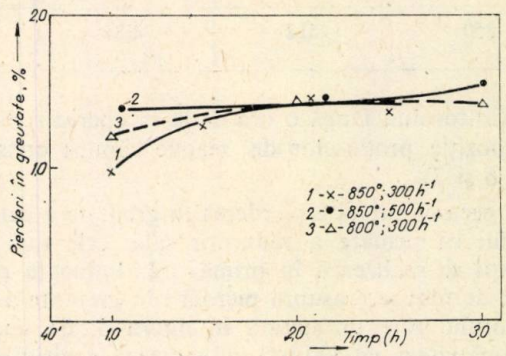


Fig. 8. Pierderea în greutate a catalizatorului NC-2S în funcție de timpul de reducere, temperatura și viteza volumară:
1 — 850°; 300 h^{-1}; *2* — 850°C; 500 h^{-1}; *3* — 800°C; 300 h^{-1}.

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND REDUCEREA CATALIZATORULUI NC-2S CU $H_2O/CH_4 \approx 4{,}0—5{,}0$ LA $t = 850°C$

t medie, °C	Viteza volumară medie a CH_4, h^{-1}	Raport molar H_2O/CH_4	Durata experimentului, min	Momentul efectuării analizelor, min	Compoziția gazelor uscate rezultate la reducerea catalizatorului			
					H_2, %	CO, %	CO_2, %	CH_4, %
852	375	4,02	60	54	78,62	9,59	11,75	0,03
851	313	4,66	90	60	80,72	9,42	9,76	—
				90	81,15	8,39	10,30	—
852	318	4,77	125	70	74,19	15,43	10,38	—
				97	74,94	13,66	8,40	—
852	321	4,57	150	50	80,71	9,99	9,03	—
				90	80,33	10,94	8,70	—
				115	84,68	11,06	4,05	—
855	515	4,75	62	8	79,18	10,19	10,00	0,63
				27	80,48	10,54	8,98	—
				55	80,92	10,30	8,77	—
852	500	4,99	62	8	79,01	5,97	12,52	2,50
				14	80,24	9,65	10,11	—
				30	81,28	10,67	8,05	—
				57	80,89	9,39	9,72	—
855	526	4,65	64	60	80,55	10,20	9,24	—
854	492	5,11	130	65	80,47	11,72	7,81	—
				118	81,23	11,22	7,55	—
853	495	4,97	180	50	82,34	10,35	7,30	—
				96	80,27	12,44	7,28	—
				162	81,36	10,80	7,82	—
850	506	4,65	12	4	46,93	1,89	5,53	45,63
				8	76,91	11,84	10,97	0,28
850	512	4,86	4	4	23,43	4,07	7,16	65,34

catalizatorului. După o oră de la începerea reducerii, compoziția produselor de reacție rămîne constantă (fig. 6 și 7).

În ceea ce privește pierderea în greutate a catalizatorului ca urmare a reducerii sale, cele mai mari variații se realizează în prima oră. Influența condițiilor de reducere asupra pierderii în greutate a catalizatorului este prezentată în figura 8, de unde se vede că viteza de 500 h^{-1} influențează pozitiv gradul de reducere.

În spectrul de difracție de raze X al catalizatorului NC-2S în formă oxidată sînt prezente liniile caracteristice atît pentru oxidul de nichel, cît și pentru spinelul de nichel bine cristalizat. Diagramele de difracție arată că, după reducerea catalizatorului timp de 3 ore, în intervalul de temperatură 800—850°C și la viteze volumare de 300 și 500 h^{-1} sînt încă prezente liniile caracteristice atît pentru oxidul de nichel, cît și pentru spinelul de nichel. Prin urmare, în condițiile de reducere folosite, numai o parte din oxidul de nichel este transformată în fază activă. Influența temperaturii și vitezei volumare asupra reducerii catalizatorului NC-2S este prezentată în figura 9.

Prezența oxidului de nichel în catalizatorul redus este indicată și de spectrele în IR. În spectrul în IR,

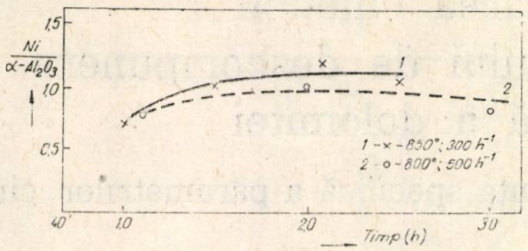


Fig. 9. Variaţia raportului intensităţii liniei (200) a Ni a şi liniei (024) a α-Al_2O_3 cu timpul şi temperatura de reducere a catalizatorului NC-2S pentru diferite viteze volumare ale metanului:
1 — 850°C; 300 h^{-1}; *2* — 800°C; 500 h^{-1}.

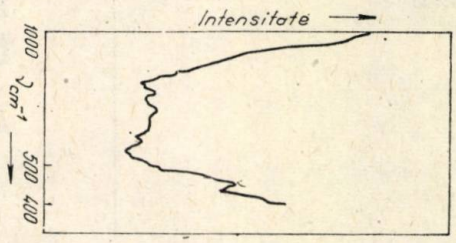


Fig. 10. Spectrul de absorbţie în IR al catalizatorului NC-2S redus la 800°C, timp de 3 h.

la frecvenţa de 440 cm^{-1}, apare banda oxidului de nichel, în probele prelevate din catalizatorul redus la temperatura de 800°C, timp de 3 ore (fig. 10).

Aceste fapte, corelate cu posibilitatea catalizatorului NC-2S de a se reduce la temperaturi înalte (800°C), dar şi atunci printr-un proces de iniţiere a reacţiei, dovedesc faptul că oxidul de nichel, în acest catalizator, formează faze cu capacitate scăzută de reducere. Aceste faze se reduc numai parţial în intervalul de temperatură 800—850°C. Capacitatea scăzută de a se reduce a acestui catalizator este determinată şi de conţinutul mic de nichel, care, în condiţiile stabilizării termice, formează structuri spinelice ce se reduc greu.

Analiza rezultatelor experimentale arată că reducerea catalizatorilor NC-3 şi NC-2S cu amestecul de vapori de apă/metan $\approx$4,0—5,0 molar creşte cu temperatura, cu timpul de reducere. Cea mai mare parte din oxidul de nichel ce poate fi redus la o anumită temperatură este transformat în formă activă în prima oră de reducere. S-a constatat că numai o parte din fracţia spinelică se reduce.

Catalizatorul NC-2S se reduce prin trecerea directă a amestecului de vapori de apă/metan numai la temperatura de 850°C. Reducerea la 800°C cu amestecul de vapori de apă/metan $\approx$ 3—5 molar se realizează numai după iniţierea reacţiei de reducere în condiţiile arătate. La 700°C nu este posibilă reducerea cu amestecul vapori de apă/metan $\approx$ 3—5 molar.

Bibliografie

1. BARTHOLOMEW, C. H. şi FARRAUTO, R. J., J. Catalysis **45**, 1970, p. 41.
2. REINEN, D. şi SELWOOD, P. W., J. Catalysis **2**, 1963, p. 109.
3. SELWOOD, P. W., Adv. Catalysis **3**, 1951, p. 27.
4. BORISOVA, M. S., DZISKO, V. A., NOSKOVA, S. P., PETROVA, N. P. şi PLEASOVA, L. M., Kinet. i Katal., **12**, 1971, p. 1034.
5. SIMONOVA, L. G., DZISKO, V. A., BORISOVA, M. S., CARACIEV, L. G. şi OLENKOVA, P., Kinet. i Katal. **14**, 1973, p. 1566.
6. NOSKOVA, S. P., BORISOVA, M. S., DZISKO, V. A., HIŞAMIEVA, S. J. şi ALABIEVA, I. A., Kinet. i Katal. **15**, 1974, p. 592.
7. SOBDEVA, A., KOBILOV, J., IBRAZIMOV, J., RUDNIŢKI, L. A. şi ALEXEEV, A. M., Akad. Nauk. Uzb. Khim. Zhur., 1980, p. 66.
8. CORMA, A., JIMENEZ, J. F., MENDIOROZ, S. şi ROJAS, A., An. Quim., 1972, p. 832.
9. LEIBUŞ, A. G., Proizvodstvo tehnologhiceskogo gaza dlia sinteza omiaka i metanola iz uglevorodnih gazov, Himia, Moskva, 1971, p. 55, 61, 62.
10. VOLGHINA, L. M., MELIŞEVA, L. A. şi ROJDESTVENSKI, V. P., Zhur. prihlad. Khim. **84**, 1975, p. 841.
11. MEDELEANU, V., DOCA, N., ŞTEFĂNESCU, M. şi BIVOLARU, A., Revista de Chimie (Bucureşti), **30**, 1979, p. 864.
12. PARRAVANO, G., J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 1194.
13. LAVRENTOVICI, R. F., OCERETIANKO, I. A. şi VASELOV, V. V., Ukrain. Khim. Zhur. **38**, 1972, p. 677.
14. KRUSSINK, E. C., van REIGEN, L. L. şi ROSS, J.,Rh. J. Chem. Soc. Faraday Transanct I, **77**, 1981, p. 649.
15. CARTER, J. I. şi SINFELT, J. H., J. Phys. Chem. **70**, 1966, p. 3003.
16. SWIFT, H. E., LUTINSKI, F. E. şi KEHL, L., J. Phys, Chem. **69**, 1965, p. 3268.
17. HOLM, V. C. F. şi CLARK, A., J. Catalysis **11**, 1968, p. 305.
18. LABBE, G., FRETY, R., CHARCOSSET, H. şi TRAMBOUZE, I., J. Chim. Physicochem. Biol. **70**, 1973, p. 1721.
19. JACOMO, M. L., SCHIAVELLO, M. şi CIMINO, A., J. Phys. Chem. **75**, 1971, p. 1044.
20. SCHIAVELLO, M., JACOMO, M. L. şi CIMINO, A., J. Phys. Chem., **75**, 1971, p. 1051.
21. SWIFT, H. E., LUTINSKI, F. E. şi TOFFIN, H. H., J. Catalysis **54**, 1966, p. 285.
22. FLYNN, P. C. şi WANKE, S. E., J. Catalysis **34**, 1974, p. 290.
23. NOZAVA, H., Nippon Kagaku Kaishi, 1979, p. 568.
24. KVO, K. K., GANISON, P. şi ANGELIS, R. J., J. Catalysis **64**, 1980, p. 303.
25. ROJDESTVENSKI, V. P., VOLGHINA, L. M. şi STROLOVA, P. T., Zhur. priklad. Khim. **40**, 1967, p. 705.
26. VOLGHINA, L. M. şi ROJDESTVENSKI, V. P., Zhur, priklad. Khim., **42**, 1969, p. 20055.
27. ŞARIPOV, A. N., SAIDOVA, M. F., KALINIEVICI, A. I., ISMAILOV, T. S. şi TALIPOV, G. S., Zhur. Obscbchei Khim., **48**, 1978, p. 24.
28. DZISKO, V. A., NOSKOVA, S. P., BORISOVA, M. S., BOLGOVA, V.D. şi KARACIEV, L. G., Kinetika i Kataliz, **15**, 1974, p. 751.
29. ŞARIPOVA, A. N., KALINIEVICI, A. J., ISMAILOV, T. S. şi TALIPOV, G. S., Zhur. Obschchei Khim., **47**, 1977, p. 545.
30. ŞARIPOV, A. N., ISMAILOV, T. S., KALINIEVICI, A. J. şi TALIPOV, G. S., Zhur. Obschchei Khim. **47**, 1977, p. 1323.
31. TERKEL, R., Principles of Extractive Metallurgy, McGraw Hill Series in Materials Science and Engineering, New York, 1974, p. 268.
32. OPREA, FL., TALOI, D., CONSTANTIN, I. şi ROMAN, R., Teoria proceselor metalurgice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1978, p. 356, 373, 382.
33. CONSTANTINESCU, M., Rev. Chimie **18**, 1967, p. 70.
34. PETRENKO, I. G. şi FILIPOVA, V. I., Termodinamica reacţii prevraşcenia uglevodorodov C_3—C_3, Himia, Moskva, 1972, p. 107.

Intrat în redacţie: 19.X.1982

CORNELIA LEONTE
ALEXANDRU SZÉP
CONSTANTIN CALISTRU
LIVIA IFRIM

Cercetarea cineticii procesului de descompunere termică a dolomitei

I. Influența specifică a parametrilor cinetici

C.Z: 552.54:661.846.22

Se prezintă cercetările efectuate în scopul determinării influenței parametrilor (temperatura, dimensiunea granulelor) asupra vitezei procesului de descompunere a dolomitei de Voșlobeni. În funcție de temperatură, s-au deosebit două etape distincte: cea de temperaturi mici (sub 1070 K) caracteristică descompunerii cu formare de MgO și cea de temperaturi mari, caracteristică descompunerii carbonatului de calciu. În lucrare sînt prezentate pentru domenii largi de variație a gradelor de decarbonatare ($\eta_{CO_2} = 0{,}4-0{,}95$) și ecuațiile dependențelor $\tau = f(T)$ și $\tau = f(dp, \eta_{CO_2})$.

The paper presents the investigations performed with a view to determine the influence of parameters (temperature, grain size) on the Voșlobeni dolomite decomposing process rate. Two distinct domains were observed, function of the temperature: a domain of small temperatures (below 1070 K), characteristic of the decomposition with formation of MgO and a domain of high temperatures, characteristic of the calcium carbonate decomposition. For large ranges of variation of the decarbonation levels ($\eta_{CO_2} = 0.4-0.95$) and the dependence equations $\tau = f(T)$ and $\tau = f(dp, \eta_{CO_2})$ are presented.

В работе представлены исследования, проведенные с целью определения влияния параметров (температура, размер гранул) на скорость процесса разложения доломита Вошлобень. В зависимости от температуры различаются две отдельные области: низкотемпературная (ниже 1070К), характерная разложению с образованием MgO и высокотемпературная, характеризующаяся разложением карбоната кальция. В работе приводятся уравнения зависимостей $\tau = (T)$ и $\tau = f(dp, \eta_{CO_2})$ для широкой области вариации степени декарбонатации) [$\eta_{CO_2} = 0{,}4-0{,}95$].

Procesul descompunerii termice a dolomitei, întîlnit atît în cadrul industriei chimice, cît și al industriei metalurgice, face parte din categoria procesului industrial de tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni [1, 3]. Condițiile de realizare a procesului diferă, însă, în funcție de calitatea produsului finit.

Astfel, pentru obținerea oxidului de magneziu grefat pe industria sodei calcinate, alături de calitatea varului dolomitic, prezintă importanță și calitatea fazei gazoase, ce conține dioxidul de carbon [4—7].

Din analiza literaturii se constată că un mare număr de lucrări este consacrat descompunerii carbonaților și, în special, descompunerii calcarului. În cazul descompunerii calcarului, sînt abordate toate aspetele de la mecanismul macrocinetic la descrierea matematică, în condițiile desfășurării procesului în reactorul industrial [8—16].

Prof. dr. ing. CORNELIA LEONTE, ing. ALEXANDRU SZÉP, prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU și dr. ing. LIVIA IFRIM, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Procesul descompunerii termice a dolomitei este, însă, mai puțin studiat. Este cercetat în mod deosebit mecanismul procesului, iar în ultima vreme sînt abordate și unele aspecte privind descrierea cantitativă a acestuia [16—21].

În această lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor experimentale referitoare la influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului de descompunere termică.

Partea experimentală

În cadrul cercetărilor experimentale s-a urmărit variația vitezei globale a procesului de descompunere termică a dolomitei de Voșlobeni în funcție de principalii factori care o determină, în vederea detașării intervalului de valori ale acestora, care asigură calitatea impusă varului dolomitic.

În acest scop, s-a urmărit variația gradului de decarbonatare, în timp, pentru diferite temperaturi și dimensiuni ale granulelor de dolomită.

Pentru experiențe, s-au utilizat, granule de dolomită de Voșlobeni, prelucrate la forme sferice, cu diametre de la 21,8 la 50 mm.

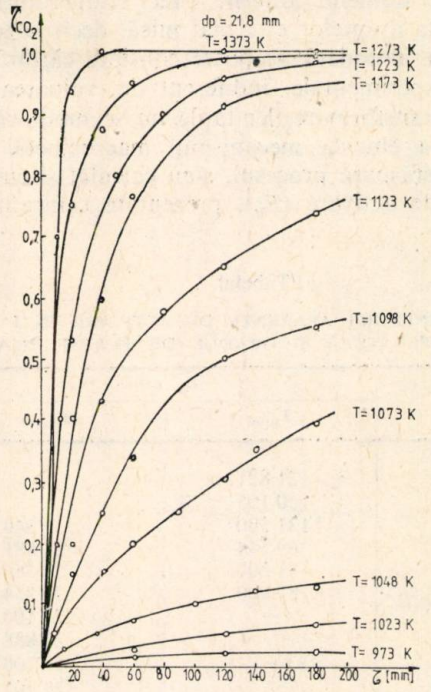


Fig. 1. Dependența gradului de decarbonatare de timp, la diferite temperaturi.

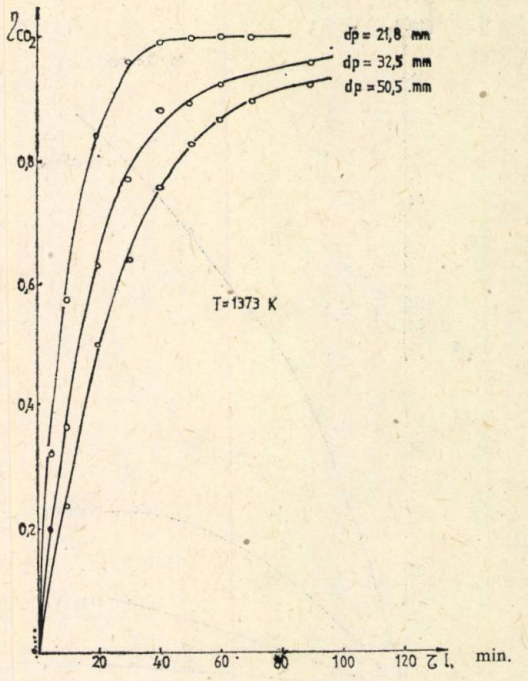


Fig. 2. Dependența gradului de decarbonatare de timp, la diferite dimensiuni ale granulelor de dolomită.

Pentru descompunere s-a utilizat un cuptor cu mufă cu reglare automată a temperaturii prescrise, granulele plasîndu-se pe suporți speciali, astfel încît să se asigure recepția, pe întreaga suprafață exterioară, a unui flux termic uniform. Pentru a elimina, pe cît posibil, erorile experimentale, fiecare determinare a fost repetată iar fiecare punct al curbei experimentale constituie media a cel puțin trei determinări.

Drept măsură a evoluției procesului de descompunere, s-a definit gradul de decarbonatare (η_{CO_2}):

$$\eta_{CO_2} = \frac{m_p^0 - m_p^\tau}{m_p^0 \overline{X}_{CO_2}^0} \qquad (1)$$

unde:

m_p^0 este masa probei inițiale, kg;
m_p^τ — masa probei după un timp de staționare, τ, kg;
$\overline{X}_{CO_2}^0$ — conținutul inițial de CO_2 din dolomită, kg CO_2/kg dolomită.

Intervalul de temperatură luat în studiu 973—1373 K asigură cuprinderea întregului domeniu de obținere a varului dolomitic, cu diferite compoziții în oxid de magneziu și oxid de calciu activ.

Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate în figurile 1 și 2.

Datele prezentate demonstrează influența atît a temperaturii, cît și a diametrului granulelor de dolomită, asupra vitezei procesului.

În scopul punerii în evidență a acestor influențe, datele primare au fost prelucrate, determinîndu-se și ecuațiile acestor legități.

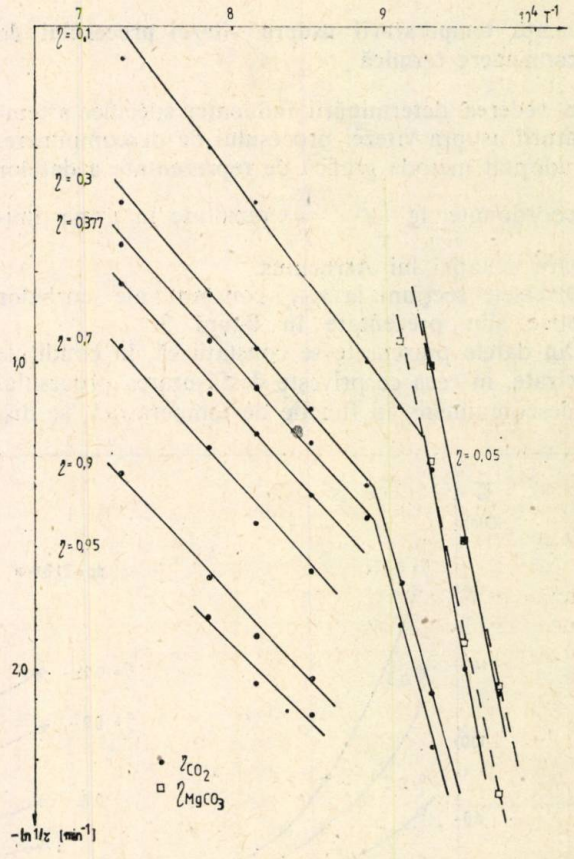


Fig. 3. Dependența $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ de diferite valori ale gradului de decarbonatare.

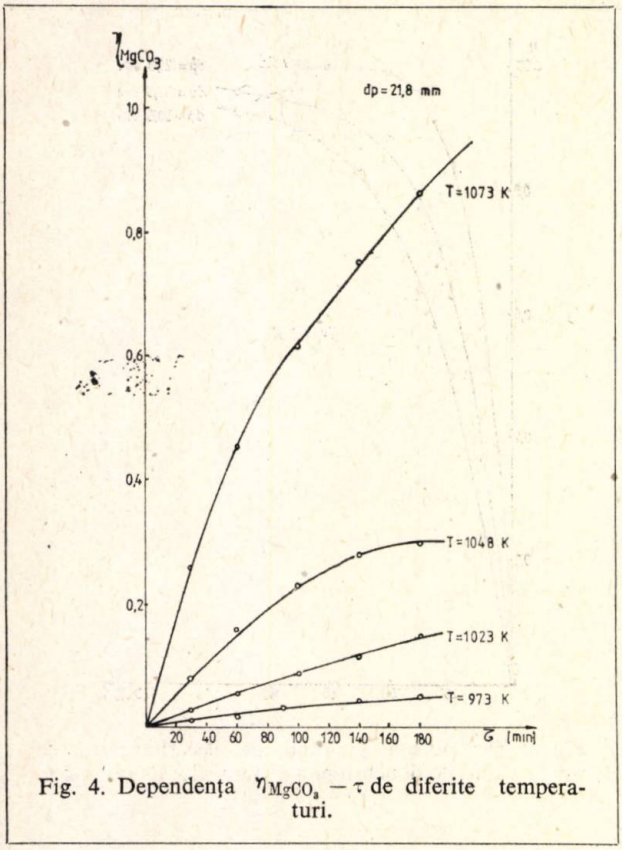


Fig. 4. Dependența $\eta_{MgCO_3} - \tau$ de diferite temperaturi.

Influența temperaturii asupra vitezei procesului de descompunere termică

În vederea determinării influenței specifice a temperaturii asupra vitezei procesului de descompunere, s-a adoptat metoda grafică de reprezentare a datelor în coordonate $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$, rezultate în urma liniarizării ecuației lui Arrhenius.

Diversele secțiuni la η_{CO_2} constant ale curbelor cinetice sînt prezentate în figura 3.

Din datele prezentate se constată că, în condițiile precizate, în ceea ce privește desfășurarea procesului de descompunere, în funcție de temperatură, se disting două domenii diferite. La temperaturi mai mari, panta dreptelor este mai mică, decît la temperaturi mici. Totodată, se poate constata că, în limita erorilor experimentale, indiferent de valoarea gradului de transformare, legitățile nu se modifică.

Pentru a elucida mecanismul macrocinetic după care se desfășoară procesul, s-au calculat și energiile aparente de activare (E_a), prezentate centralizat în tabelul 1.

Tabelul 1

VARIAȚIA ENERGIEI APARENTE DE ACTIVARE ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ ȘI GRADUL DE TRANSFORMARE

η_{CO_2}	E_a, cal/mol	
	T_{mici}	T_{mari}
0,025	121 821	
0,075	120 105	
0,100	131 500	31 340
0,200	69 544	27 681
0,30	81 200	26 766
0,5	87 900	25 754
0,7	—	28 106
0,8	—	29 888
0,9	—	29 700
0,95	—	29 705

Din datele prezentate în tabelul 1 se poate constata că, în ambele cazuri procesul, se desfășoară pe baza unui mecanism macrocinetic de transformare (E_a determinat este mai mare decît 10 000 cal/mol), însă la temperaturi și grade de decarbonatare mai mici, valoarea E_a este mult mai mare decît în domeniul gradelor de decarbonatare mari. Acest lucru este explicabil prin faptul că, la temperaturi mici, are loc descompunerea dolomitei cu formarea numai a oxidului de magneziu. Ținînd cont de valoarea gradului de decarbonatare (η_{CO_2}), pentru domeniul temperaturilor sub 1073 K, s-a calculat η_{MgCO_3} (fig. 4). Datele din figura 4 au fost prelucrate similar ca și în cazul precedent, obținîndu-se pentru $\eta_{MgCO_3} = 0,1$ $E_a = 101\,800$ cal/mol, iar pentru $\eta_{MgCO_3} = 0,2$, $E_a = 108\,809$ cal/mol.

Aceste valori subliniază încă o dată că, în domeniul temperaturilor mici, are loc descompunerea dolo-

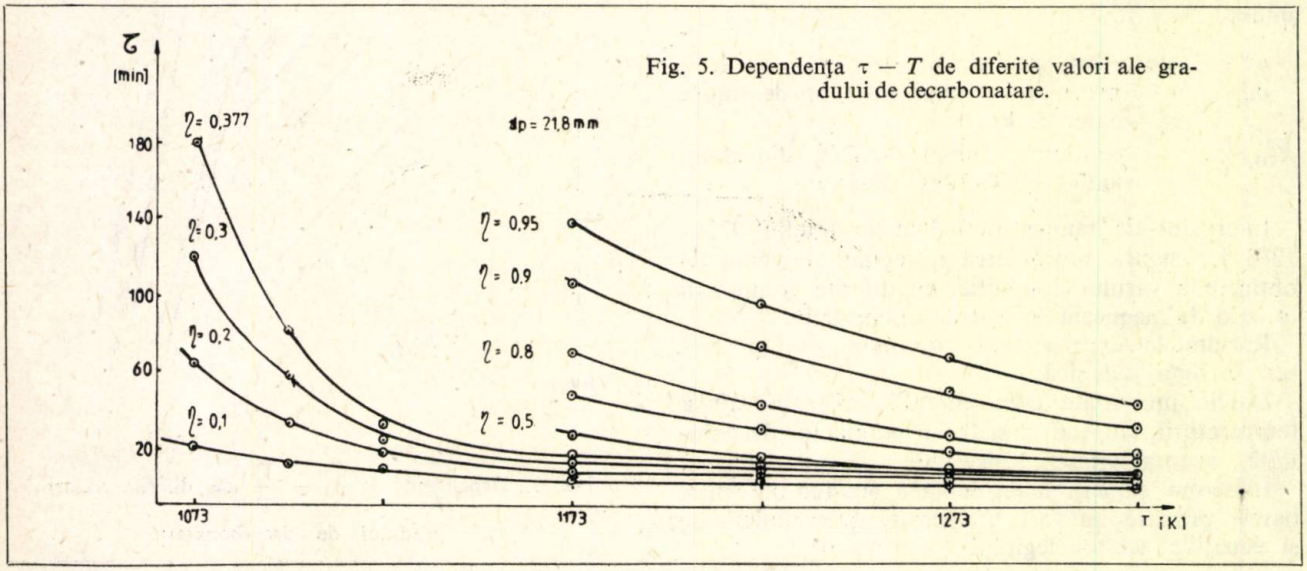


Fig. 5. Dependența $\tau - T$ de diferite valori ale gradului de decarbonatare.

mitei, cu formarea oxidului de magneziu, carbonatul de calciu nedescompunîndu-se [16, 20].

Existența celor două domenii distincte se poate observa și din dependențele $\tau - f(T)$. În figura 5 sînt prezentate curbele $\tau - f(T)$, la diferite valori ale gradelor de decarbonatare. Se poate constata că scăderea temperaturii atrage după sine nu numai scăderea gradului de descompunere, ci și creșterea substanțială a timpului de staționare.

Pentru domeniul gradelor de decarbonatare mari, s-au determinat ecuațiile dependenței $\tau - T$:

$$\eta_{CO_2} = 0{,}9; \quad \tau = 9{,}545 \cdot 10^5 \, e^{-7{,}537 \cdot 10^{-3} T}$$

$$\eta_{CO_2} = 0{,}95; \quad \tau = 1{,}146 \cdot 10^6 \, e^{-7{,}9 \cdot 10^{-3} T}$$

Aceste ecuații, valabile pentru $\overline{dp} = 21{,}8$ nm, pot fi utilizate la stabilirea duratei de staționare la o temperatură dată.

Influența dimensiunilor granulelor de dolomită asupra vitezei procesului de descompunere termică

În scopul determinării influenței dimensiunilor granulelor, s-au fasonat granule sferice de diferite diametre, diametrul maxim fiind limitat de dimensiunile incintei cuptorului. Aceste granule au fost supuse procesului de calcinare, rezultatele fiind prezentate sub forma curbelor $\eta_{CO_2} - \tau$, la T constant (fig. 2), sau $\eta_{CO_2} - dp$, la diferite temperaturi și durate (fig. 6).

Datele prezentate în figurile 2 și 6 arată că, la creșterea dimensiunilor granulelor, scade valoarea gradului de decarbonatare, mai ales în condițiile duratelor mici de calcinare.

În vederea stabilirii influenței diametrului granulelor la temperatură constantă, datele primare din figura 2 au fost prelucrate, trasîndu-se, la diferite grade de decarbonatare, dependențele $\tau - dp$. În figura 7 sînt prezentate aceste dependențe pentru

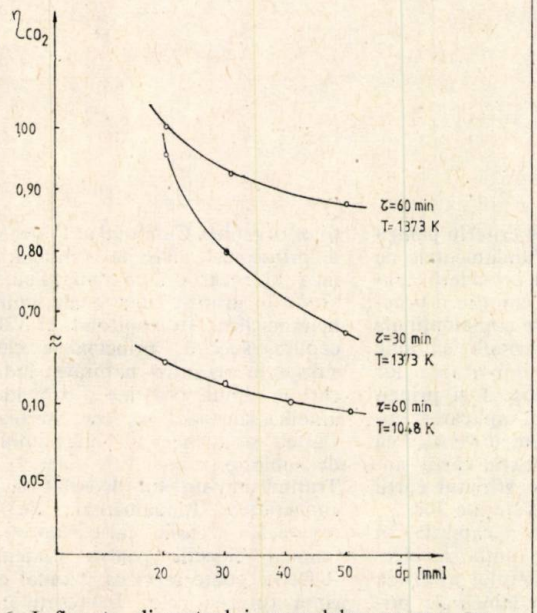


Fig. 6. Influența diametrului granulelor asupra gradului de decarbonatare.

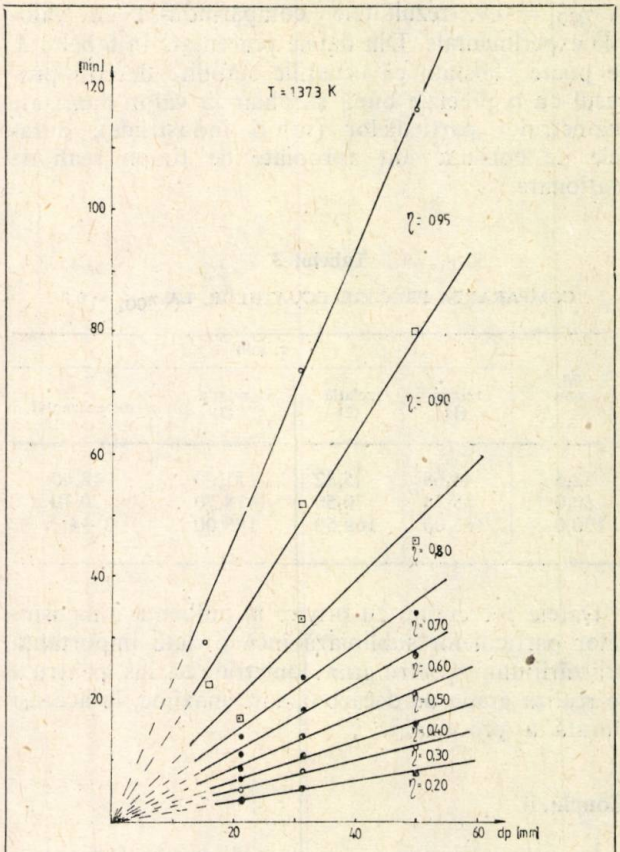


Fig. 7. Dependența $\tau - dp$ de diferite valori ale gradului de decarbonatare.

grade de decarbonatare cuprinse între 0,2 și 0,95 Dependențele trasate sînt liniare (mai puțin la $\eta_{CO_2} \geq 0{,}95$) și sînt similare ca formă cu dependențele trasate pentru descompunerea calcarului [16, 22, 23].

Pe baza datelor prezentate în figura 7, s-au determinat ecuațiile fasciculelor de drepte $\tau - dp$, cuprinse în intervalele de variație a gradelor de decarbonatare de la 0,4 la 0,95.

Ecuațiile fasciculelor de drepte $\tau - dp$ sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DEPENDENȚA $\tau - dp$ LA $T = 1373$ K, LA DIFERITE INTERVALE DE VARIAȚIE A GRADELOR DE DECARBONATARE

Forma ecuației	Interval de variație a gradului de decarbonatare
$\tau = dp\,(15{,}702\eta^3_{CO_2} - 25{,}7254\ \eta^2_{CO_2} + 14{,}655\,\eta_{CO_2} - 2{,}424)$	η_{CO_2} : 0,4—0,9
$\tau = dp\,(15{,}5\,\eta^2_{CO_2} - 21{,}25\,\eta_{CO_2} + 7{,}98)$	η_{CO_2} : 0,7—0,9
$\tau = dp\,(61{,}5466\,\eta^2_{CO_2} - 98{,}666\,\eta_{CO_2} + 40{,}5174)$	η_{CO_2} : 0,8—0,95

Pentru verificarea preciziei ecuațiilor stabilite pe baza determinărilor experimentale, s-au calculat, la diferite diametre, timpul de staționare a granulelor

la $\eta_{CO_2} = 0{,}9$, rezultatele comparîndu-se cu valorile experimentale. Din datele prezentate în tabelul 3, se poate constata că ecuațiile stabilite descriu procesul cu o precizie bună și, chiar la valori mari ale diametrului particulelor (valori industriale), duratele de consum sînt apropiate de timpii reali de staționare.

Tabelul 3

COMPARAREA PRECIZIEI ECUAȚIILOR, LA $\eta_{CO_2} = 0{,}9$

dp, mm	τ, min			
	relația (1)	relația (2)	relația (3)	experimental
32,5	44,68	45,82	51,00	48,00
50,0	68,74	70,50	78,70	70,70
120,0	165,00	169,50	188,00	3—4 h

Datele prezentate cu privire la influența dimensiunilor particulelor subliniază încă o dată importanța utilizării unui spectru granulometric restrîns, pentru a se realiza grade de decarbonatare maxime, la aceeași durată a procesului.

Concluzii

În cadrul lucrării se cercetează procesul descompunerii termice a dolomitei în intervalul de temperatură 973—1373 K și la mărimea granulelor de solid 21,8—50 mm.

Pe baza datelor experimentale și a rezultatelor obținute prin prelucrarea acestora s-au stabilit influențele specifice ale parametrilor cinetici menționați asupra vitezei de descompunere, s-au stabilit relațiile cantitative care permit corelarea acestora în vederea determinării duratei de staționare în aparatele industriale, pentru realizarea unui anumit grad de descompunere.

S-a stabilit, de asemenea, sensul variației acestor parametri în vederea obținerii productivității maxime a reactorului. Aceste cercetări, corelate cu analiza calității varului dolomitic, permit stabilirea parametrilor optimi ai reactorului industrial.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C. Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. didactică și pedagogică, București, 1972.
2. ALLER, ALPER High Temperature Oxides, Academic Press, New York, London, 1980.
3. KRIVANDIN, V. A. ș.a. Cuptoare metalurgice, Ed. tehnică, București, 1963.
4. KISS, S., LAZĂR, A., PACZAI, V. Brevet R.S.R., 59717, 1975.
5. KISS, S., LAZĂR, A., MÎNĂSCURTĂ, V., SUCIU, I., HOPÎRTEAN, E. Brevet R.S.R. 59631, 1975.
6. KISS, S., LAZĂR, A., MÎNĂSCURTĂ, V., HOPÎRTEAN, E., SUCIU, I. Brevet R.S.R., 59776, 1976.
7. POZIN, M. E. Tehnologhia mineralnîh solei, Goshimizdat, Leningrad, 1961.
8. FURNASS, C. C. Ind. Eng. Chem., 1931, p. 534.
9. WUHRER, J. Zement Kalk Gips, nr. 6, 1953, p. 354.
10. ZUIDEWELD, L. P. Chem. Eng. Sci., nr. 20, 1961, p. 375.
11. POHL, G. Zement, Kalk Gips, nr. 9, 1956, p. 275.
12. HAULL, R. A. Zement Kalk Gips, nr. 2, 1959, p. 69.
13. HILL, K. J. Ph. Chem., nr. 10, 1950, p. 1361.
14. EIGEN, H. Zement, Kalk Gips, nr. 12, 1959, p. 50.
15. SCHRÖDER, R. Zement Kalk Gips, nr. 5, 1970, p. 194.
16. ROSTOVȚIEV, V. S. Teoria proceselor metalurgige, Ed. tehnică, București, 1959.
17. PAULIK, J., PAULIK, F., WIECZOREK, E. Hung. Termochim. Acta., 38, nr. 2, 1980.
18. TOMENKO, V. M. Vopr. Him. i Him. Tehnol., nr. 53, 1978, p. 91.
19. CALISTRU, C., HINTS, M. Rev. Chim. 30, nr. 3, 1979, p. 234.
20. HINTS, M. Rev. Chim. 29, nr. 1, 1978, p. 84.
21. GROPIANOV, V. M. ș.a. Fosfornaia Prom-sti., nr. 6, 1978, p. 52.
21. SZÉP, AL., LEONTE, C., CALISTRU, C., BALASANIAN, I. Buletin Inst. Politehnic — Iași, XXVII, 1981, p. 73.
22. CALISTRU, C. Tehnologia acizilor, bazelor, sărurilor, Lit. Inst. Politehnic — Iași, 1953.
23. SOKIN, I. N., KRASENNINIKOV, E. — Tehnologhia sodî, Izd. Himiia, Moskva, 1975.

Intrat în redacție: 29.X.1982

recenzii

S. HAUPTMANN, Einführung in die Organische Chemie. **Introducere în chimia organica.** Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982, 380 p.

În domeniul chimiei, apar în fiecare an aproximativ 10 000 de numere de reviste, cu circa 220 000 articole, 3 000 de cărți de specialitate și 1 000 disertații științifice. Pentru a putea face față unui asemenea flux de informații și de cunoștințe noi, studenții — viitorii specialiști — trebuie să fie astfel pregătiți, în institutele de învățămînt superior, încît să stăpînească deplin cunoștințele fundamentale ale disciplinelor specifice viitoarei lor profesiuni, să poată aprofunda prin informare și documentare problemele științifice ce-i preocupă și să treacă, treptat, la activități proprii de cercetare științifică. Drept criteriu pentru expunerea cunoștințelor fundamentale de chimie organică, autorul consideră constituția combinațiilor chimice organice. Cele mai importante combinații ale fiecărei clase sînt prezentate sinoptic și sînt descrise concis importanța lor practică, tehnică și biologică și principalele lor reacții. Pentru aplicarea cunoștințelor însușite și pentru verificarea corectei lor însușiri, în textul cărții sînt incluse probleme, iar la sfîrșitul cărții sînt date răspunsuri și soluțiile lor.

Cartea este alcătuită din 5 capitole. În capitolul I, sînt expuse evoluția și obiectul chimiei organice. Capitolul al II-lea cuprinde cunoștințele fundamentale privind structura combinațiilor organice. În capitolul al III-lea sînt expuse noțiunile fundamentale despre reacțiile combinațiilor organice. Capitolul al IV-lea cuprinde principalele clase de combinații organice: hidrocarburi, combinații cu heteroatomi în grupele funcționale, combinații heterociclice. În capitolul al V-lea sînt expuse, succint, principalele clase de substanțe organice naturale: hidrați de carbon, lipide, proteine și proteide, acizi aminici, alcaloizi, terpene, steroizi.

Cartea se încheie cu un amplu index de subiecte.

Tratînd într-un stil deosebit de concis cunoștințele fundamentale de chimie organică, această carte, aprobată ca manual didactic pentru studenții din R.D.G., poate servi ca manual de referință tuturor celor interesați în revederea și reîmprospătarea cunoștințelor fundamentale de chimie organică.

M. GHERMAN

SAVEL MATACHE

Termolabilitatea substanțelor

I. Evaluarea termolabilității

C.Z.541.11.543.226

Articolul deschide un ciclu de lucrări consacrate rezultatelor obținute de autor în studiul termolabilității substanțelor. Se definește cantitativ proprietatea de termolabilitate a substanțelor și se propune o metodă generală, originală, de evaluare rapidă a indicelui de termolabilitate, fără implicare de tehnici analitice specifice fiecărui produs studiat. Metoda se bazează pe studiul legităților de variație a temperaturii și efectelor termice, într-un reactor cu încălzire programată.

A series of papers devoted to the study of substances heat sensitivity begins with this article. The heat sensitivity of substances is defined and a general and original rapid estimation method of the heat sensitivity index is proposed without involving specific analytical technics. The method is based on the study of the laws of temperature variation and thermal effect variation, in a reactor with programmed heating.

Настоящая статья открывает цикл работ, посвященных полученным автором результатам по изучению термолабильности веществ. Дается количественное определение термолабильности веществ. Дается количественное определение термолабильности и предлагается общий, оригинальный метод быстрой оценки показателя термолабильности без привлечения специфических каждому изучаемому продукту аналитических приемов. Метод основан на изучении закономерностей вариации температуры и термических эффектов в реакторе с программированным нагреванием.

1. Necesitatea studiului proprietății de termolabilitate

Studiul termolabilității substanțelor este legat de preocuparea ingineriei chimice de a limita și a restrînge pierderile de substanțe utile, în timpul prelucrării acestora prin operații termice sau al stocării și transportului la cald. Dintre acestea, separarea și purificarea avansată prin distilare și rectificare necesită în gradul cel mai înalt elucidarea aspectelor legate de termolabilitatea substanțelor.

Produsele termolabile sînt, de regulă, substanțe polifuncționale, cu moleculă mare * și care au, deci, un grad de prelucrare tehnologică avansat. Aceasta înseamnă că sînt produse scumpe, înglobînd o cantitate mare de muncă omenească și de energie.

Studiul termolabilității substanțelor, propunîndu-și să determine condițiile în care se pot reduce „pierderile" de produse valoroase în timpul prelucrării, prezintă, în condițiile arătate, un interes aparte.

* Masă moleculară peste 100.

Dr. ing. SAVEL MATACHE, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice—Săvinești.

2. Conceptul de termolabilitate

Elaborarea unor metode de calcul și selectare a aparatelor, adecvate prelucrării produselor termolabile prin operații termice, a fost întîrziată datorită greutăților legate de evaluarea cantitativă a termolabilității substanțelor și de lipsa unor concepte unitare pentru analiza funcționării echipamentelor destinate acestor operații.

Literatura nu definește, pînă în prezent, proprietatea de termolabilitate a substanțelor, în așa fel încît să fie posibilă exprimarea unitară și cantitativă a acesteia.

Cu toate că, de mult timp, s-a simțit nevoia analizei comparative a comportării substanțelor termolabile în timpul prelucrării și a ordonării cunoștințelor despre termolabilitate, nu s-a izbutit să se elaboreze un mod unitar de studiu și clasificare. Lucrările devenite „clasice" în domeniul temei în discuție — din anii cincizeci —, cum ar fi cele legate de introducerea conceptului de „risc termic" la distilare și rectificare ale lui Hickmann și Embree [1] și cea de mai tîrziu a lui Carter și Kraybill [2], nu

depășesc cadrul unui empirism limitat, prin lipsa generalizărilor teoretice. La aceasta se adaugă lipsa de conținut fizic pentru conceptul de „risc termic", care nu permite utilizarea acestuia în exprimări cantitative pentru eventuala modelare matematică a proceselor.

Chiar și autorii mai noi, cum ar fi Olevski și Rucinski [3], Elgetti și Casper [4], Noworyta [5], nu ajung să dea o definiție cantitativă proprietății de termolabilitate.

Astfel, după Noworyta, ca și pentru ceilalți autori citați, „termolabile" sînt substanțele care se descompun la temperaturi ridicate, fără să se formuleze limite și condiții analoage pentru toate substanțele studiate.

Or, în principiu, orice substanță este instabilă termodinamic într-un anumit interval de temperaturi.

Cît de instabilă și la ce temperatură devine sesizabilă instabilitatea sînt întrebări care se impun cu necesitate în abordarea unui studiu mai riguros și realizat cu intenția de a încerca să se elaboreze metode de calcul cu posibilități mai largi de generalizare științifică și utilizare tehnică.

Lucrarea aceasta se bazează pe ideea că *termolabilitatea este o proprietate generală a substanțelor și că aceasta trebuie definită în raport cu condițiile proceselor în care substanța este prezentă.*

În lanțul de operații unitare care alcătuiesc fluxul tehnologic de prelucrare, fiecare operație chimică este încadrată, de regulă, de operații termice *.

Acestea se bazează pe procese care utilizează fenomenele de transformare de fază solid—lichid, lichid—vapori și pe fenomenele de transfer de masă interfazic lichid—vapori, lichid—lichid, lichid—solid.

Prin urmare, este important de cunoscut vitezele proceselor de *autodegradare termică în domeniul de temperaturi în care au loc transformările menționate.*

În fază solidă, în majoritatea cazurilor, reacțiile de degradare termică care ar putea avea loc pot fi neglijate din punctul de vedere al practicii curente.

De asemenea, este demonstrat faptul că descompunerile în fază de vapori sînt minime și pot să nu fie luate în considerație cantitativ la evaluarea degradării termice în utilaje **.

Rezultă că termolabilitatea poate fi definită ca acea proprietate a substanțelor de a se autodescompune termic, atunci cînd se află în stare lichidă la temperaturi cuprinse între punctul de topire și punctul de fierbere.

Limita termică inferioară de la care se poate evidenția proprietatea de termolabilitate este o caracteristică constantă și generală a substanțelor — punctul de topire.

Limita superioară, dată de punctul de fierbere, este determinată de valoarea presiunii la care se găsește sistemul.

3. Evaluarea cantitativă a proprietății de termolabilitate

În lucrare se propune să se utilizeze pentru evaluarea cantitativă a proprietății de termolabilitate viteza reacției chimice de autodegradare termică a substanței, în fază lichidă, în condiții-standard, alese unitar pentru toate substanțele investigate.

Condițiile standard în care poate fi evaluată cantitativ termolabilitatea sînt sugerate de necesitățile ingineriei domeniului.

Într-o lucrare anterioară [6], se propuneau și se comentau detaliat trei variante posibile de alegere a „temperaturii de definiție" pentru condițiile standard:

— în jurul punctului de topire;

— în jurul punctului de fierbere sub vacuum (5 torri);

— în jurul punctului de fierbere la presiunea normală.

În cele ce urmează, fără a mai relua argumentele prezentate în [6], *se definește termolabilitatea unei substanțe ca fiind viteza reacției de degradare termică* $dc/d\tau$, *în fază lichidă, la presiunea normală, respectiv, cantitatea de produs termolabil degradat, la trecerea unui mol din acesta printr-un reactor unitar ideal, cu deplasare totală, în timp de o secundă la temperatura de fierbere [micromol/mol.s].*

În sensul definiției, se înțelege prin reactor unitar ideal, un reactor ipotetic cu deplasare totală, cu secțiune de trecere constantă pe toată lungimea, în care este supus transformării prin autodegradare termică un mol de substanță, în timp de o secundă.

Viteza reacției de autodegradare termică W_r, pentru o reacție de ordinul n este dată de ecuația generală:

$$-(W_r) = kC_A^n \qquad (1)$$

în care:

C_A este concentrația produsului termolabil;

n — ordinul de reacție;

k — constanta aparentă a vitezei de reacție definită de relația lui Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \qquad (1\,a)$$

în care:

k_0 este factorul preexponențial;

ΔE_a — energia de activare aparentă a reacției de autodescompunere a produsului termolabil.

Conform definițiilor formulate pentru determinarea cantitativă a proprietății de termolabilitate este necesară cunoașterea principalilor para-

---

* La aceasta se adaugă și trebuie luate în considerație, după caz, operații de stocare, transport, dozare, separare mecanică, decantare etc.

** Majoritatea cercetătorilor au introdus în ipotezele de lucru, condiția neglijării descompunerii termice în fază de vapori [4], [5].

* indicele de termolabilitate.

metri cinetici care caracterizează procesul chimic de degradare la cald a produsului: n, k_0, ΔE_a.

4. Aspecte teoretice privind dezvoltarea unei metode de evaluare a termolabilității substanțelor

Orice echipament de distilare, rectificare poate fi împărțit în „elemente funcționale" reprezentînd zone cvasi-izotrope din punctul de vedere al proprietăților mediului, esențiale pentru definirea condițiilor în care se desfășoară procesul chimic de degradare (temperatură, concentrație, curgere turbulentă) [6, 8, 9]. Fiecărui „element funcțional" i se poate asocia un model echivalent de reactor cu deplasare totală a cărui eficacitate în desfășurarea reacției de autodegradare termică a produsului termolabil să fie egală cu cea a elementului funcțional. Utilizînd concluziile lui Marphree și colab. [10] din teoria „coeficienților de eficacitate" a reactoarelor și bazîndu-ne pe observația că studiul cantitativ al transformărilor produselor termolabile prezintă interes ingineresc în domeniul gradelor mici de transformare, rezultă că se pot utiliza cu suficientă exactitate, în majoritatea situațiilor, datele obținute pe reactoare-model, în care se poate neglija efectul curgerii și al geometriei reactorului.

Pentru un reactor cu deplasare totală cu secțiunea de curgere constantă, se demonstrează că modelul matematic pentru evaluarea timpilor cinetici de staționare este identic cu cel al reactorului cu funcționare discontinuă periodică [11].

Pe de altă parte, Marphree și colab. [10] au demonstrat că pentru grade mici de transformare*, coeficientul de eficacitate pentru diferite tipuri de reactoare tinde către 1**. Cu alte cuvinte, în astfel de situații — la grade mici de transformare — se poate neglija, în formularea modelului matematic, abaterile de la idealitate, în regimul curgerii în reactor.

Ca urmare, pentru studiul termolabilității substanțelor autorul își propune să folosească un reactor care lucrează în regim neizoterm, cu încălzire programată, în care procesul are loc discontinuu și în care au loc simultan, în jurul temperaturii de fierbere, ambele procese: evaporare și reacția de autodegradare termică.

Evoluția temperaturii în reactor va fi determinată de programul stabilit și de desfășurarea procesului de autodegradare termică la diferite nivele termice la care a ajuns masa de reacție, prin încălzire programată și prin efectul termic provocat de procesul chimic de autodegradare.

Pentru a elimina erorile de măsurare, se propune utilizarea unui montaj diferențial încă din faza de elaborare a modelului matematic, care să descrie desfășurarea procesului.

Fie două reactoare discontinue (fig. 1 *A* și *B*), lucrînd în regim neizoterm și încălzite din exterior la $T_{inc.}$ după un regim programat în care: $T_e = f(\tau)$ este o funcție liniară cu o pantă aleasă.

Cu ajutorul unui dispozitiv corespunzător, se înregistrează, evoluția temperaturii în mediul de încălzire cu regim programat, T_p, temperaturile în reactoarele *A* și *B*, precum și diferența de temperatură ΔT dintre reactoare.

În reactoare se introduc mase identice ale substanței termolabile de studiat (reactorul *A*) și a unei substanțe inerte etalon, la care se poate considera că:

$\frac{dc}{d\tau} = 0$, în intervalul de temperatură investigat (reactorul *B*).

Cu ajutorul unui dispozitiv constituit, în principal, dintr-o balanță termogravimetrică, se pot citi și înregistra simultan cu variația temperaturii, și modificările masei în timp, în cele două reactoare,

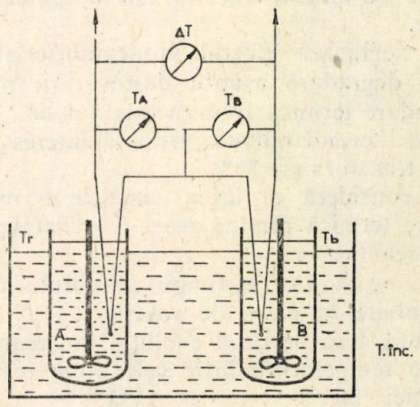


Fig. 1

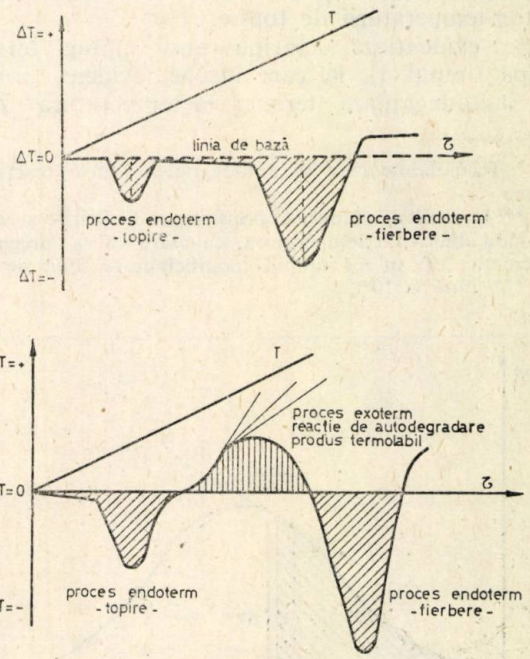


Fig. 2:

a — Înregistrarea tipică pentru un produs termostabil;
b — Înregistrarea tipică pentru un produs termolabil.

* 5—10%.

** Coeficientul de eficacitate definit la grade de transformare egale, ca raportul dintre timpul cinetic, pentru reactorul cu deplasare totală și reactorul cu amestecare totală.

urmărindu-se schimbarea acesteia în regimul programat de temperatură.

Teoretic, se pot obține, în principiu, două tipuri de înregistrări în funcție de regimul programat de temperatură (fig. 2), unul caracterizînd produse stabile (*a*) și celălalt produse termolabile* (*b*).

Presupunînd că fluxul termic este egal, în cele două reactoare *A* și *B*, în lipsa oricărui fenomen de natură fizică sau chimică, diferența de temperatură înregistrată ar trebui să fie egală cu zero**.

Dacă în masa de reacție are loc o transformare de fază (topire, fierbere) sau o reacție chimică cu absorbție sau cu degajare de căldură, diferența de temperatură capătă valori pozitive sau negative, curba $T = f(\tau)$ se distanțează față de linia de bază inițială, descriind maxime și minime caracteristice.

Sensul devierii de la linia de bază, respectiv semnul diferenței de temperatură, este determinat de endotermicitatea sau exotermicitatea procesului. În cazul apariției reacției chimice în reactorul *A* se obține o curbă ca în figura 3.

În cele ce urmează se fac cîteva ipoteze simplificatoare.

1. Se neglijează efectul autocatalitic al produselor de degradare asupra desfășurării procesului de degradare termică. Ipoteza este valabilă, deoarece studiile de termolabilitate prezintă interes la grade mici de transformare ***.

2. Se consideră că legea cinetică a reacției de degradare termică rămîne aceeași și înainte și după declanșarea fierberii.

3. Se consideră că în timpul procesului produsele rămîn solvite în masa de reacție.

În figura 4 se prezintă evoluția înregistrării diferenței de temperatură între cele două reactoare și a variației pierderilor de masă.

Majoritatea substanțelor prezintă un maxim, apărut după timpul τ_I, la temperatura T_I, corespunzător temperaturii de topire.

Se evidențiază apariția unui „prag termic", după timpul τ_i, la care începe, evident, procesul de autodegradare termică la temperatura T_i.

Se poate considera că produsul este stabil sub temperatura T_i.

Curba *a*, care începe în punctul τ_i, reprezintă rezultatul suprapunerii a două procese:

— procesul exoterm de autodegradare termică;

— procesul endoterm de evaporare sub punctul de fierbere;

— curba „*C*" reprezintă linia de zero, ținînd seamă de evoluția capacităților calorice ale celor două mase, din reactoarele *A* și *B*.

Punctul *A*, în care curba ce intersectează linia de zero după timpul τ_A, la temperatura T_A, are proprietatea remarcabilă de a corespunde condiției de egalitate între căldura degajată de reacția produsului termolabil în acel moment și căldura de evaporare a cantității de produs ce se evaporă sub punctul de fierbere.

În intervalul τ_I τ_A, efectul termic al reacției de degradare este mai mare decît efectul termic al evaporării sub punctul de fierbere, diferența dintre cele două efecte fiind pozitivă.

În dreapta punctului τ_A, efectul termic datorat evaporării devine preponderent, diferența ΔT devine negativă.

În punctul τ_{II} se atinge temperatura de fierbere T_{II}, la presiunea existentă în sistemul de reacție.

Curba *b*, care este reconstruită prin calcul, reprezintă evoluția efectului termic al procesului de degradare, fără influența evaporării.

În punctul *F*, în care curba *b* intersectează linia de zero, se realizează condiția în care efectul termic al degradării devine nul, sau cu alte cuvinte substanța din reactorul *A* s-a epuizat prin evaporare și prin reacție chimică.

* Termolabile care se autodegradează prin reacții exoterme.

** În realitate căldurile specifice pot fi diferite și variază în mod diferit cu temperatura, ca atare se va înregistra o diferență ΔT, în tot timpul modificîndu-se linia de bază.

*** Pînă la 10%.

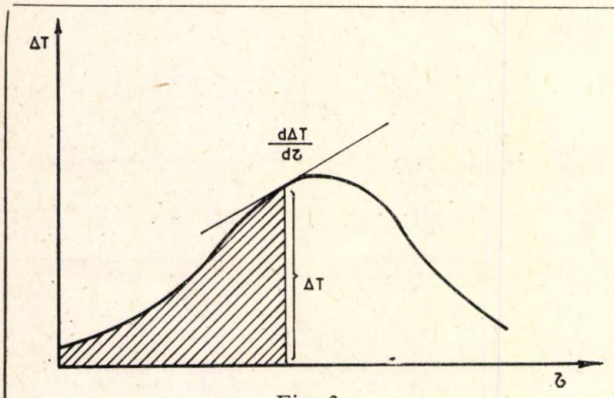


Fig. 3

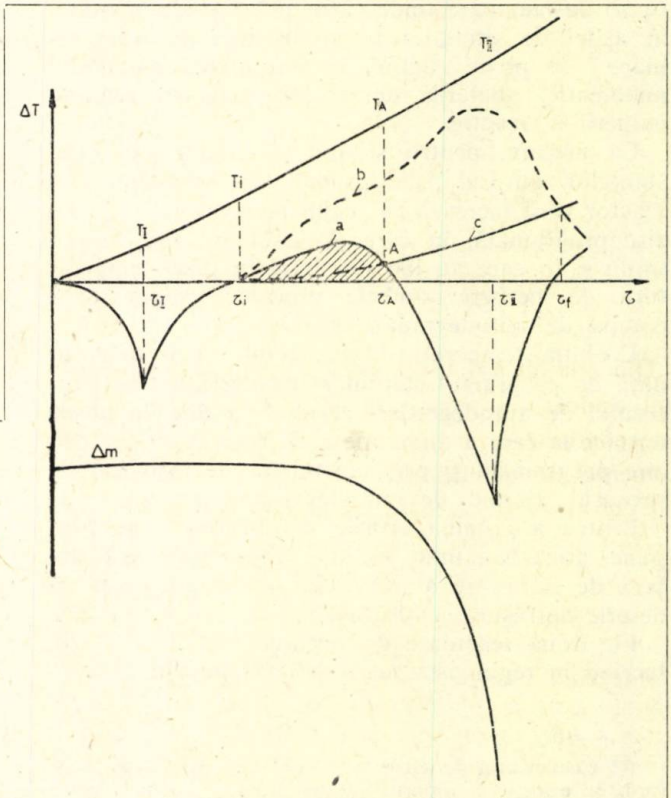


Fig. 4

Notînd cu:

$m_r(\tau)$ — cantitatea de substanță termolabilă reacționată pînă în momentul τ, moli;

$m_e(\tau)$ — cantitatea de substanță pierdută prin evaporare pînă în momentul τ, moli;

m_r — cantitatea de substanță termolabilă în reactorul cu temperatură programată, moli;

concentrația substanței termolabile aflată în reactorul A, la timpul τ, poate fi definită ca o funcție multilinie pe domeniul (τ_I, τ_f) cu domeniul valorilor în mulțimea (0,1)*:

$$C(\tau)\begin{cases}\dfrac{m_r - m_r(\tau) - m_e(\tau)}{m_r - m_e(\tau)} & \text{pentru } \tau_i \leqslant \tau \leqslant \tau_a \\ \dfrac{m_r - m_r(\tau_a) - m_e(\tau_a) - m_r(\tau) - m_e(\tau)}{m_r - m_e(\tau_a) - m_e(\tau)} & \text{pentru } \tau_a \leqslant \tau \leqslant \tau_b\end{cases} \quad (2)$$

Studiind continuitatea funcției $C(\tau)$ pe domeniul de definiție se observă că atît pe intervalul (τ_i, τ_a), cît și pe intervalul (τ_a, τ_f) funcția este continuă, neavînd puncte de discontinuitate, deoarece numitorul nu se anulează niciodată.

și

$$m_r \neq m_e(\tau)$$
$$m_r \neq m_e(\tau_a) + m_e(\tau)$$

Studiind continuitatea funcției $C(\tau)$ în punctul τ_a, scriem:

$$\lim_{\substack{\tau \to \tau_a \\ \tau < \tau_a}} (C\tau) = \lim_{\substack{\tau \to \tau_a \\ \tau < \tau_a}} \frac{m_r - m_r(\tau) - m_e(\tau)}{m_r - m_e(\tau)} =$$

$$= \frac{m_r - m_e(\tau_a) - m_e(\tau_a)}{m_r - m_e(\tau_a)} = C(\tau_a) \quad (3)$$

$$\lim_{\substack{\tau \to \tau_a \\ \tau < \tau_a}} C(\tau) = \lim_{\substack{\tau \to \tau_a \\ \tau > \tau_a}} \frac{m_r - m_r(\tau_a) - m(\tau_a) - m_r(\tau) - m_e(\tau)}{m_r - m_e(\tau_a) - m_e(\tau)} =$$

$$= \frac{m_r - m_r(\tau_a) - m_r(\tau_a)}{m_r - m_e(\tau_e)} = C(\tau_a) \quad (4)$$

Din relațiile (3) și (4) rezultă că limitele laterale sînt egale și egale cu valoarea funcției, deci $C(\tau)$ este continuă și în punctul τ_a, prin urmare pe tot domeniul de definiție.

Conform celor arătate, condițiile de limită sînt:

$$C(\tau_i) = 1$$
$$C(\tau_f) = 0 \quad (5)$$

Integrînd ecuația $\frac{dc}{d\tau} = kC^n$ în limitele τ_1, τ_2, se obține:

$$\frac{1}{n-1}[C(\tau_1)^{-n+1} - C(\tau_2)^{-n+1}] = k(\tau_1 - \tau_2) \quad (6)$$

sau:

$$C(\tau_1)^{-n+1} - C(\tau_2)^{-n+1} = (n-1)\,k(\tau_2 - \tau_1) \quad (7)$$

În particular, dacă se ia:

$$\tau_1 = \tau_i \quad \text{și} \quad \tau_2 = \tau$$

în care:

$$\tau \in (\tau_1, \tau_2)$$

se obține:

$$C(\tau_i)^{-n+1} - C(\tau)^{-n+1} = -(n-1)\,k(\tau - \tau_i) \quad (8)$$

și ținînd cont de condițiile [5], rezultă:

$$C(\tau) = (1 + (n-1)\,k(\tau - \tau_i)^{\frac{1}{-n+1}} \quad (9)$$

În situația în care se va lua:

$$\tau_1 = \tau_a \quad \text{și} \quad \tau_2 = \tau$$
$$\tau \in (\tau_a, \tau_f)$$

se obține:

$$C(\tau_a)^{-n+1} - C(\tau)^{-n+1} = -(n-1)\,k(\tau - \tau_a) \quad (10)$$

$$C(\tau) = [C(\tau_a)^{-n+1} + (n-1)\,k(\tau - \tau_a)]^{\frac{1}{-n+1}} \quad (11)$$

Reunind ecuațiile (9) și (11) se obține funcția multilinie:

$$C(\tau) = \begin{cases}[1 + (n-1)\,k(\tau - \tau_i)]^{\frac{1}{-n+1}} & \text{pentru } \tau_i < \tau \leqslant \tau_a \\ C(\tau_a)^{-n+1} + (n-1)\,k(\tau - \tau_a)^{\frac{1}{-n+1}} & \text{pentru } \tau_a < \tau \leqslant \tau_f\end{cases} \quad (12)$$

Din condiția de continuitate în punctul τ_a a funcției $C(\tau)$ rezultă:

$$C(\tau_a) = [1 + (n-1)\,k(\tau_a - \tau_i)]^{\frac{1}{-n+1}} \quad (13)$$

Din condiția de continuitate a funcției $C(\tau)$ în punctul τ_f se obține:

$$C(\tau_f) = C(\tau_a)^{-n+1} + (n-1)\,k(\tau_f - \tau_a)^{\frac{1}{-n+1}} \quad (14)$$

Ținînd seamă de condițiile-limită [5], rezultă:

$$C(\tau_a)^{-n+1} + (n-1)\,k(\tau_f - \tau_a) = 0 \quad (15)$$

Reunind relațiile [13] și [15], se obține sistemul de ecuații:

$$C(\tau_a)^{-n+1} = 1 + (n-1)\,k(\tau_a - \tau_i)$$
$$C(\tau_a)^{-n+1} + k(n-1)\,(\tau_f - \tau_a) = 0 \quad (16)$$

* Substanța termolabilă putînd varia între 0 și 1 mol, conform definiției date la început.

Notînd:

$$y = C(\tau_a)^{-n+1} \tag{17}$$

respectiv:

$$\begin{aligned}(n-1)\,k(\tau_a \cdot \tau_i) &= y - 1 \\ (n-1)\,k(\tau_f - \tau_a) &= -y\end{aligned} \tag{18}$$

împărțind ecuațiile, se obține:

$$\frac{\tau_a - \tau_i}{\tau_f - \tau_a} \quad \frac{y-1}{-y} \tag{19}$$

De unde:

$$y = C(\tau_a)^{-n+1} = \frac{\tau_f - \tau_a}{\tau_f - \tau_i} \tag{20}$$

și deci:

$$C(\tau_a) = \left[\frac{\tau_f - \tau_a}{\tau_f - \tau_i}\right]^{\frac{1}{-n+1}} \tag{21}$$

Procedînd similar pentru $n = 1$ se obține relația:

$$C(\tau_a) = C(\tau_f)^{\frac{\tau_a - \tau_i}{\tau_a - \tau_i - \tau_f}} \tag{22}$$

Prin planimetrarea suprafețelor delimitate de variația ΔT și linia de bază, se pot defini cantitativ, în orice moment, valorile efectelor termice în reactorul cu produs termolabil A:

$$q_r(\tau) = S(\tau) \cdot K_1 \tag{23}$$

în care:

$S(\tau)$ este suprafața planimetrată pînă la timpul τ;

K_1 — constanta de planimetrare.

Dacă se presupune că, în orice moment, concentrația substanței ce a reacționat, $C_r(\tau)$ este direct proporțională cu cantitatea de căldură degajată, $q_r(\tau)$, se poate scrie:

$$C_r(\tau) = k_m\, q_r(\tau) \tag{24}$$

unde k_m este un factor de proporționalitate:

$$k_m = \frac{C_r(\tau_a)}{q_r(\tau_a)} = \frac{1 - C(\tau_a)}{k_1 S(\tau_a)} \tag{25}$$

În baza relației (24) se poate scrie că cantitatea de căldură degajată de reacția de degradare termică verifică relația:

$$\frac{dq_r(\tau)}{d\tau} = k_q\, q_r(\tau)^n \tag{26}$$

Iar conform relației (1a) se poate scrie:

$$k_q = k_{q0} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \tag{27}$$

Prin logaritmare se obține:

$$\ln \frac{d\, q_r(\tau)}{d\tau} = \ln Kq_0 - \frac{E}{RT} + n \ln q_r(\tau) \tag{28}$$

Ecuațiile deduse pot servi la determinarea parametrilor cinetici ai reacției de autodegradare a substanței termolabile, supusă transformării în reactorul A. Pentru aceasta se folosesc datele obținute prin citirea și înregistrarea grafică a variațiilor de temperatură și a efectelor termice.

Utilizînd metoda celor mai mici pătrate și un algoritm de regresie liniară multiplă, unde variabilele independente sînt: $\frac{1}{T}$, $-\ln q_r(\tau)$ și variabila dependentă este $\ln \frac{dq_r(\tau)}{d\tau}$ se determină valorile coeficienților: $\ln kq_0$, $-\frac{E}{R}$ și n*.

5. Concluzii

Se studiază termolabilitatea, ca o proprietate generală a substanțelor, și se propune o metodă de evaluare cantitativă a acesteia.

Metoda se bazează pe studiul variației efectelor termice ale proceselor de autodegradare, ce se desfășoară într-un reactor cu funcționare discontinuă, cu regim programat de temperatură. Pentru aplicarea metodei nu sînt necesare procedee analitice deosebite, specifice pentru fiecare produs investigat.

Se elaborează teoria metodei, propunîndu-se un set de ecuații care pot fi folosite la prelucrarea datelor experimentale, în vederea determinării indicilor de termolabilitate a substanțelor.

---

* Dînd diverse valori pentru timp în intervalul τ_i, τ_a se calculează de fiecare dată valorile $\frac{1}{T}$, $\ln q_r(\tau)$ și $\ln \frac{dq_r(\tau)}{d\tau}$ apelînd la metode numerice de integrare și derivare care presupun intervale mici de timp între două determinări. Aceste seturi de valori se prelucrează statistic.

Bibliografie

1. HICKMANN, K. C. D. și EMBREE, N. D., Ind. Eng. Chem. **40**, nr. 1 1948, p. 135.
2. CARTER, A. L. și KRAYBILL, R. R., Chem. Eng. Progr., nr. 2, 1966, p. 99.
3. OLEVSKI, V. M., RUCINSKI, V. R., Rectificația termiceski nestoikih productov, Ed. Himia, Moscova, 1972.
4. ELGETTI, K. și CASPER, C., Chem. Ing. Techn. **51**, nr. 2, 1979, p. 130.
5. NOWORYTA, A. V., Chem. Eng. J. **19**, nr. 1, 1980, p. 75.
6. MATACHE, S., Purificarea înaintată a substanțelor termolabile prin rectificare, Teză de doctorat, Institutul politehnic — București, 1982.
7. BORCHARDT, J. N., DANIELS, F. J., J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 41.
8. MATACHE, S., Purificarea avansată a substanțelor termolabile prin rectificare, Primul Congres național de chimie, București, 11—14 sept. 1978.
9. MATACHE, S., Evaluarea cantitativă a proprietăților de termolabilitate a substanțelor, Al II-lea Congres național de chimie, București, 7—10 sept. 1981.
10. MARPHREE, E. V., VOORIHIERS, A., MAGER, E., Ind. Eng. Chem. — Proc. Des. Develop., 3, nr. 4, 1964, p. 381.
11. KAFAROV, V. V.: „Metodî kibernetiki v himiceskoi tehnologhii", Ed. Himia, Moscova, 1968.

Intrat în redacție: 22.VI.1983

LEONARD BADEA

Modele generale pentru analiza sistemelor tehnologice chimice

B.Z.:66.001.57

Lucrarea tratează proprietăţile unui model general folosit pentru analiza sistemelor tehnologice şi descrierea matematică (într-o formă generală) a modelelor liniare clasice şi a unor modele perfecţionate şi de perspectivă. Se prezintă de asemenea, un model care permite generarea automată a restricţiilor şi a funcţiei obiectiv pentru cazuri particulare şi evaluarea consecinţelor incertitudinilor parametrilor asupra sistemului.

The paper deals with the requirements of a general model used for the analysis of process systems and mathematical description (in a general form) of the classical linear models as well as of several improved and expected models. A model allowing automatic generation of constraints and objective function for particular cases and evaluation of the consequences of the uncertainties of parameters upon the system is also presented.

В работе излагаются свойства общей модели, применяемой для анализа технологических систем и математическое описание (в общем виде) классических линейных моделей, а также некоторых усовершенствованных и перспективных моделей. Представлена также модель, позволяющая автоматическое генерирование запретов и функции объектив для частных случаев и оценку последствий неуверенности параметров для системы.

Activitatea de dezvoltare a unui proces tehnologic implică analiza tehnico-economică a acestuia, la diferite nivele de cunoaştere, corespunzător etapelor respective, de cercetare sau proiectare.

Analiza permite, în principal, obţinerea datelor de bază, necesare evaluării procesului, în măsura evoluţiei acestuia, evitînd importante eforturi materiale şi spirituale, solicitate de obţinerea datelor inutile.

Varietatea proceselor tehnologice, a nivelelor de cunoaştere a procesului şi a cerinţelor de evaluare a acestuia, pe de o parte, şi a necesităţii de a analiza, într-un timp scurt, un număr mare de variante tehnico-economice ale procesului, pe de altă parte, au condus la elaborarea unor modele generale, pentru analiza sistemelor tehnologice.

Spre deosebire de modelul particular, elaborat pentru analiza unui anumit proces tehnologic, modelul general poate fi folosit pentru analiza unui mare număr de sisteme tehnologice, prin introducerea, în structura sa, a parametrilor specifici procesului respectiv.

În cazul general, un model general pentru analiza unui sistem tehnologic trebuie să aibă următoarele proprietăţi:

— să descrie bilanţul de materiale şi / sau de energie termică al sistemului;

— să poată fi aplicat la sisteme reprezentînd procesul tehnologic, la diferite nivele de cunoaştere a acestuia, ceea ce corespunde la capacităţi şi performanţe diferite ale subsistemului;

— să permită optimizarea procesului, prin folosirea unei metode moderne de calcul, de preferat, pe baza unui criteriu economic (de exemplu beneficiul maxim sau suma minimă a cheltuielilor de fabricaţie);

— să poată fi rezolvat cu ajutorul unui program de calcul eficient (în timp scurt şi cu precizie ridicată), folosind, în acest scop, calculatoare electronice de tipuri curente;

— să poată fi aplicat la probleme de dimensiuni diferite.

Modelele generale elaborate în ultimii ani se bazează pe conceptul că sistemul tehnologic este constituit din subsisteme, interconectate prin fluxuri de materiale sau de energie termică. Subsistemul este o diviziune reală sau abstractă a sistemului, corespunzător datelor disponibile şi cerinţelor de analiză a acestuia.

Forma generală a acestor modele este:

$$\sum_u b_{tu} x_u = d_t \qquad (1)$$

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

unde:

x_u sînt necunoscute reprezentînd cantităţi de component, capacităţi ale subsistemelor, cantităţi de energie termică sau cantităţi de agent termic;

b_{tu} — constante reprezentînd fracţii de transformare şi / sau separare ale cantităţilor de component în subsistem, la o trecere, rapoarte ale cantităţilor de component care intră în subsistem sau entalpii ale agenţilor termici;

d_t — constante reprezentînd cantităţi impuse de component, agent termic, energie termică sau capacitate a subsistemului.

Au fost publicate cîteva modele matematice, de forma celor descrise prin ecuaţia (1). Dintre acestea, se menţionează lucrările [1—4].

Principalul avantaj al acestor modele îl constituie posibilitatea de a fi rezolvate uşor (reprezentînd sisteme de n ecuaţii, cu n necunoscute), cu ajutorul algoritmilor bazaţi pe metoda Gauss-Jordan.

Dezavantajul constă în imposibilitatea obţinerii unei soluţii optime a problemei.

Evaluarea sistemului tehnologic se face, în acest caz, pe baza bilanţului de materiale sau de energie termică, analizînd un număr mai mare sau mai mic de variante ale schemei tehnologice respective. Metoda are, din această cauză, un caracter subiectiv.

Un model care elimină, în parte, acest dezavantaj a fost realizat prin adăugarea, la restricţiile (1), a unei funcţii obiectiv de forma [4, 5]:

$$f(\text{opt}) = \text{opt}\left(\sum_u x_u\right) \tag{2}$$

unde:

f (opt) este valoarea maximă sau minimă a unor cantităţi de component sau capacităţi ale subsistemului.

Modelul poate fi utilizat pentru optimizarea bilanţurilor de materiale.

Restricţiile (1) reprezintă în acest caz sisteme de ecuaţii cu grade de libertate.

Modelul poate fi rezolvat prin metoda programării liniare, folosind un algoritm Simplex.

Folosirea unor criterii de optimizare neeconomice constituie un dezavantaj important al modelului.

Un model liniar, bazat pe criterii economice, pentru optimizarea bilanţurilor de energie termică a fost obţinut cu ajutorul restricţiilor (1) şi a funcţiei obiectiv [6]:

$$g(\text{opt}) = \max\left(\sum_u c_u x_u\right) \tag{3}$$

unde:

g(opt) este beneficiul maxim al sistemului de energie termică, exprimat ca diferenţă între valoarea energiei termice obţinută şi cheltuielile făcute pentru acestea;

c_u — costuri ale cantităţilor de energie x_u.

În acest caz, se consideră o variaţie liniară a costurilor cu cantităţile respective de energie.

Un model perfecţionat, folosind criterii economice, pentru optimizarea bilanţurilor de materiale, are forma generală [7]:

$$\sum_u b_{zu} x_u = O_z \tag{4.1}$$

$$\sum_u x_u = O_{z'} \tag{4.2}$$

$$x_k \begin{Bmatrix} \leq \\ = \\ > \end{Bmatrix} d_k \tag{4.3}$$

$$x_{r'} / \sum_{r'} x_{r'} - x_{r''} / \sum_{r''} x_{r''} = O_{z''} \tag{4.4}$$

$$F(\text{opt}) = \text{opt}\left[\sum_u v_u G_u (x_u / G_u)^{a_u}\right] \tag{4.5}$$

unde:

F (opt)este beneficiul maxim, suma minimă a cheltuielilor de fabricaţie sau investiţia minimă pentru instalaţia tehnologică;

x_k sînt necunoscute, reprezentînd cantităţi de component sau capacităţi ale subsistemului;

$x_{r'}$, $x_{r''}$ — necunoscute, reprezentînd cantităţi de component ale fluxurilor de materiale, care rezultă din subsisteme şi pot fi distribuite la alte subsisteme sau în exteriorul sistemului;

G_u — cantităţi de referinţă;

v_u — costuri ale cantităţilor de referinţă;

a_u — coeficienţi de ridicare la scară a produsului $v_u \cdot G_u$.

Constantele b_{zu} şi d_k sînt similare cu b_{tu} şi d_t.

Indicii z, z' şi z'' se referă la numărul de ecuaţii.

Modelul poate fi rezolvat prin metode de programare neliniară. folosind, de exemplu, un algoritm, bazat pe descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare, care se rezolvă succesiv, cu un algoritm Simplex.

Modelul impune cunoaşterea performanţelor economice ale subsistemelor, corespunzător cantităţilor de referinţă ale acestora (costurile de operare şi costurile pentru amortizarea utilajului).

Un model similar poate fi elaborat şi pentru bilanţurile de energie termică ale sistemelor.

Modelul descris prin relaţiile (4.1)—(4.5) răspunde şi cerinţelor de perspectivă ale analizei sistemelor tehnologice.

Se au în vedere, în principal, generarea automată a modelelor pentru cazuri particulare şi evaluarea consecinţelor economice asupra sistemului, a incertitudinilor parametrilor procesului.

Folosirea unor programe de generare automată a modelelor pentru cazuri particulare este posibilă, deoarece modelul general descris se referă la un sistem, care constituie un caz general, cu complexitate maximă, în care se încadrează practic, oricare alt sistem, care constituie un caz particular; de asemenea, fiecărei constante a modelului îi corespund anumite necunoscute şi fiecărei necunoscute îi corespund anumite relaţii.

Modelul permite, de asemenea, evaluarea consecinţelor incertitudinilor parametrilor sistemului, deoarece, atunci cînd constantele restricţiilor sînt incerte, acestea pot fi înlocuite, de exemplu, prin valorile lor limită (minime şi maxime) şi relaţiile (4.1) şi (4.3) devin în acest caz:

$$\sum_u b_{zu\ \min} x_u \leqslant O_z \leqslant \sum_u b_{zu\ \max} x_u \qquad (4.1)\text{I}$$

$$d_{k\ \min} \leqslant x_k \leqslant d_{k\ \max} \qquad (4.3)\text{I}$$

Cu aceste modificări, modelul poate fi utilizat pentru analiza sistemelor, în condiţii de încertitudine, folosind metode bazate pe rezolvarea problemei în mai multe etape, de exemplu, începînd cu cazul cel mai favorabil şi corectînd soluţia obţinută prin luarea în considerare a tuturor combinaţiilor posibile ale valorilor constantelor incerte.

Modelul poate fi dezvoltat pentru analiza sistemelor tehnologice cu scop multiplu sau cu scop multiplu în condiţii de incertitudine (sisteme flexibile), de exemplu, pe baza conceptului că sistemul cu scop multiplu este constituit din subsisteme cu scop multiplu iar subsistemul cu scop multiplu este un ansamblu de subsisteme cu scop simplu, care sînt compatibile, din punct de vedere constructiv şi funcţional [8].

Concluzii

— Modelele generale pentru analiza sistemelor reprezentînd procese tehnologice în diferite faze de dezvoltare contribuie la reducerea unei activităţi importante, necesare pentru elaborarea modelelor particulare respective. Prin aceasta, se reduc termenele şi cheltuielile de dezvoltare sau se pot obţine, în cadrul activităţii disponibile, date experimentale mai complete şi exacte.

— Modelele generale de perspectivă trebuie să răspundă cerinţelor de generare automată a modelelor pentru cazuri particulare şi de analiză a sistemelor cu scop multiplu în condiţii de incertitudine.

Bibliografie

1. NAGIEV, M. F. Chem. Eng. Progr., 53, 1957, p. 297.
2. VELA, M. A., Petrol. Refiner., 40, nr. 5, 1961, p. 247.
3. LIDDLE, C. J., Brit. Chem. Eng., 13, 1968, p. 813.
4. BADEA, L., Modelarea bilanţurilor de materiale ale schemelor complexe, Ed. tehnică, Bucureşti, 1978.
5. NAGIEV, M. F., Uchenie o retsirkulatsionykh protsessakh v khimicheskoi tekhnologii, Azgosizdat, Baku, 1965.
6. CUTCUTACHE, A., Rev. Chim., 25 1974, p. 711.
7. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Complex Flowsheet by Nonlinear Programming", paper presented to the 6th International Congress of Chemical Engineering, Chemical Equipment Design and Automation (CHISA '78), Praha, August 21—25, 1978 şi Rev. Chim., 29, nr. 9, 1978, p. 841.
8. BADEA, L., „Optimization of the Structure of a Multipurpose Chemical System" in: Lainiotis, D. G., Tzannes, N. S. (Editors), „Applications of Information and Control Systems", III, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, London, p. 433.

Intrat în redacţie: 24.II.1983

recenzii

I. POGANI, V. BĂNULESCU, R. BOZGA: **Cartea operatorului din industria medicamentelor şi a substanţelor chimice pure.** Ed. tehnică, Bucureşti, 1982, 363 pag.

Lucrarea cuprinde noţiuni generale, variate, din mai multe domenii ale chimiei teoretice, tehnologiei chimice şi proceselor fizice, sistematizate concis şi precis, în nouă capitole referitoare la: 1. Unele aspecte privind dezvoltarea industriei de medicamente, elaborarea unui nou produs şi încercările la scara pilot; 2. Operaţii fizice unitare cu largă aplicabilitate (cristalizarea, extracţia, filtrarea, adsorbţia, absorbţia, sedimentarea şi decantarea, măcinarea, cernerea, distilarea şi rectificarea, evaporarea, uscarea, sublimarea); 3. Caracteristicile procesului tehnologic (date generale referitoare la procesul tehnologic, materii prime şi auxiliare, etapele pe parcursul fluxului tehnologic, noţiuni privind bilanţul de materiale, randamentul, stabilirea consumului specific, bilanţul energetic); 4. Procese chimice fundamentale (halogenarea, nitrarea, sulfonarea, hidroxilarea, diazotarea, alchilarea, acilarea, condensarea, oxidarea, reducerea, hidrogenarea, aminarea, carboxilarea, esterificarea); Capitolele 5, 6 şi 7 cuprind descrierea tehnologiilor de obţinere a unor medicamente româneşti prin sinteză, extracţie (din vegetale şi animale) şi biosinteză, prezentate accesibil şi însoţite de mecanismele de reacţie şi schema procesului tehnologic. Avînd în vedere analogia cu tehnicile aplicate la obţinerea medicamentelor, s-au introdus, în capitolul 8, o serie de procedee de obţinere a unor substanţe chimice pure (reactivi, substanţe chimice pure, produse folosite în cosmetică), însoţite, de asemenea, de mecanisme de reacţie şi schema tehnologică, în scopul lărgirii orizontului în acest sector. Acordînd importanţa cuvenită controlului de calitate în industria medicamentelor, acesta este analizat într-un capitol separat, 9, descriindu-se principiile pe care se bazează principalele metode de analize fizice, chimice, optice, colorimetrice, spectrale, utilizate pe parcursul fluxului tehnologic.

Cartea a fost elaborată de autori cu sfere de preocupare diferenţiate în domeniul tehnologiei de medicamente, pe baza studierii literaturii de specialitate — menţionată în bibliografia anexată — şi a experienţelor proprii, ceea ce îi conferă un plus de complexitate şi atractivitate.

Prezentarea mecanismelor de reacţie, care au loc în timpul procesului tehnologic, împreună cu redarea schematică a fazelor de fabricaţie a unor medicamente româneşti, cum ar fi: Etoxidiaveridin, Sulfametin, Vitamina C, Tolbutamid, Ticeverol, Vincamina, Acidul lisergic, Maleatul de metilergometrină, Insulina, Hidrolizat de creier, Hemostaticul din plămîn, Penicilina G potasică, Oxacilina, Vitamina B_{12}, Prednisolon acetat, fac ca lucrarea să fie deosebit de accesibilă şi utilă, permiţînd o uşoară înţelegere a problemelor legate de tehnologia medicamentelor.

În contextul creşterii continue a complexităţii tehnologiei moderne şi a puternicei dinamici de dezvoltare a tehnologiei medicamentelor, în ţara noastră, lucrarea este de un real folos, oferind tehnicienilor şi operatorilor chimişti, analiştilor, din industria de medicamente, proiectanţilor în domeniu, studenţilor şi elevilor din şcolile de specialitate, posibilitatea de aprofundare a unor cunoştinţe tehnice de profil.

MARIA MARIN

SIMION GOCAN
VICTOR LITEANU
LIVIA COROIAN

Optimizarea unor sisteme de eluenți echivalente pentru separarea aflatoxinelor

C.Z.; 541.123.3: 541.8

Se prezintă un criteriu de apreciere a izopartitivității unor sisteme de eluenți, față de un sistem ales ca referință, pe baza parametrilor de solubilitate de tip Hildebrand. În acest scop au fost create șase sisteme ternare, izopartitive cu sistemul de referință toluen — acetat de etil — acid formic. Previziunile teoretice au fost confirmate experimental, prin valorile aproximativ egale luate de funcția (obiectiv) de apreciere a separării. Iar în vederea optimizării compoziției fiecărui sistem, a fost adoptat un experiment factorial simplu 2^2, modelul obținut fiind optimizat în prezența restricțiilor de compoziție a eluentului.

An evaluation criterium for the isopartivity of some eluents systems based on the Hildebrand type solubility parameters is presented as against a chosen reference system. Thus, six ternary systems were created which were isopartitive with the toluene-ethyl acetate-formic acid reference system. The theoretical hypotheses were experimentally proven by the approximatively equal values of the function (objective) for evaluating the separation. With a view to optimize the composition of every system, a simple factorial experiment 2^2 was adopted, the model obtained being optimized in the presence of the eluent composition restrictions.

Работа предлагает критерий оценки равномерности распределения некоторых систем эллементов по отношению к стандартной системе на основе параметров растворимости типа Гильдебранд. Было составлено шесть тройных, изопартитивных по отношению к стандартной системе толуол-этилацетат-муравьиная кислота систем. Теоретические предположения подтвердились экспериментально приблизительно одинаковым значением функции объектив с помощью которой оценивалось разделение. Для оптимизации состава каждой системы был поставлен простой факториальный эксперимент 2^2. Полученная модель оптимизировалась с учетом запретов состава элюента.

Cu ajutorul parametrilor de solubilitate Hildebrand [1—3], se pot găsi, pentru cromatografia de lichide, sisteme de eluenți izopartitive, sau echieluotrope, care, din punct de vedere cromatografic, să se comporte identic. În acest sens, un solvent poate fi caracterizat prin interacțiunile pe care le poate produce.

Parametrul de solubilitate δ a unui solvent este aproximativ echivalent cu termenul de „polaritate".

Estimarea coeficientului de repartiție K, ca o funcție de compoziția solventului, în cazul cromatografiei de lichide, poate fi mult ușurată, dacă se cunosc parametrii de solubilitate de tip Hildebrand. Pentru solvenții utilizați în prezenta lucrare, valorile sînt redate în tabelul 1. Aceste valori, pentru un solvent, sînt o caracteristică a capacității acestuia de a participa la diferite tipuri de interacțiuni [1—3]: δ_d — de dispersie, δ_o — de orientare între dipoli, δ_a — proton-acceptor și δ_h — proton-donor.

Tabelul 1

VALORILE PARAMETRILOR DE SOLUBILITATE, DUPĂ HILDEBRAND

Solvent	δ	δ_d	δ_o	δ_a	δ_h
Toluen	8,9	8,9	0	0,5	0
Benzen	9,2	9,2	0	0,5	0
p-Xilen	8,8	8,8	0	0,5	0
CCl_4	8,6	8,6	0	0,5	0
Acetat de etil	8,6	7,0	3	2	0
Acetat de metil	9,2	6,8	4,5	2	0

Doi solvenți se vor comporta, din punct de vedere cromatografic, cu atît mai diferit, cu cît diferențele între parametrii de solubilitate vor fi mai mari.

S-a pus problema găsirii unui criteriu pentru punerea în evidență a echivalenței unor sisteme de eluenți. În tabelul 2, sînt prezentate un număr de 7

Dr. chim. SIMION GOCAN, chim. VICTOR LITEANU și chim. LIVIA COROIAN, Universitatea „Babeș Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 2

SISTEME IZOPARTITIVE DE ELUENȚI

Sistemul $x-y-z$	$\Sigma\Delta\delta$	$\Sigma\Delta\delta_d$	$\Sigma\Delta\delta_o$	$\Sigma\Delta\delta_a$	$\Sigma\Delta\delta_h$	P
Benzen-acetat de metil-acid formic	0,9	0,1	1,5	0	0	2,5
Toluen-acetat de metil-acid formic	0,6	—0,2	1,5	0	0	1,9
p-Xilen-acetat de metil-acid formic	0,5	—0,3	1,5	0	0	1,7
Benzen-acetat de etil-acid formic	0,3	0,3	0	0	0	0,6
Toluen-acetat de etil-acid formic	0	0	0	0	0	0
p-Xilen-acetat de etil-acid formic	—0,1	—0,1	0	0	0	—0,2
CCl_4-acetat de etil-acid formic	—0,3	—0,3	0	0	0	—0,6

sisteme ternare de eluenți, în care un component este invariabil iar raportul de amestecare este același, pentru toate sistemele.

În acest caz, a fost ales, ca referință sistemul de eluenți format din toluen-acetat de etil-acid formic, deoarece este un sistem frecvent utilizat la analiza aflatoxinelor [4—10]. Față de acest sistem, se vor calcula următoarele diferențe:

$$\sum \Delta\delta = (\delta^x - \delta^T) + (\delta^y - \delta^{Aet})$$

$$\sum \Delta\delta_d = (\delta_d^x - \delta_d^T) + (\delta_d^y - \delta_d^{Aet})$$

$$\sum \Delta\delta_o = (\delta_o^x - \delta_o^T) + (\delta_o^y - \delta_o^{Aet})$$

$$\sum \Delta\delta_a = (\delta_a^x - \delta_a^T) + (\delta_a^y - \delta_a^{Aet})$$

$$\sum \Delta\delta_h = (\delta_h^x - \delta_h^T) + (\delta_h^y - \delta_h^{Aet})$$

în care T se referă la valorile parametrilor de solubilitate pentru toluen, iar Aet pentru acetat de etil, x și y se referă la restul solvenților, din tabelul 2. Valorile acestor diferențe sînt redate în tabelul 2.

În continuare, s-a calculat valoarea parametrului P, ca o sumă algebrică a acestor diferențe:

$$P = \sum \Delta\delta + \sum \Delta\delta_d + \sum \Delta\delta_o + \sum \Delta\delta_a + \sum \Delta\delta_h$$

iar rezultatele obținute sînt redate în tabelul 2.

În concluzie, cu cît un sistem va avea o valoare P mai apropiată de zero, cu atît va fi mai izopartitiv cu sistemul de referință ales.

Partea experimentală

S-au folosit plăci cu silicagel-R gata preparate și activate la 110°C, timp de 60 min.

Sistemele de eluenți utilizate sînt cele cuprinse în tabelul 2; în cadrul fiecărui sistem s-au ales patru rapoarte de amestecare a solvenților.

Proba de analizat a constat dintr-o soluție standard de aflatoxine: 5 μg/ml B_1, 1,5 μg/ml B_2, 5 μg/ml G_1 și 1,5 μg/ml G_2, din care s-a aplicat o cantitate de 3 μl/spot.

Developările plăcilor cromatografice au fost făcute în cameră N saturată.

Detecția s-a făcut în UV, la 360 nm.

Discutarea rezultatelor

Rezultatele experimentale sînt înscrise în tabelul 3. Într-o lucrare anterioară [11] s-a propus drept criteriu de apreciere a performanței separabilității în cromatografie pe strat subțire, abaterea medie pătratică a mediei de selecție s_M, a valorilor intervalelor experimentale, $\Delta hR_{f,i} = hR_{f,(i+1)} - hR_{f,i}$ față de valoarea intervalului teoretic $\Delta\overline{hR}_f = 100/(n-1)$, în care n este numărul componenților, din amestecul de separat:

$$S_M = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\Delta\overline{hR}_f - \Delta hR_{f,i})^2}{(n-1)(n-2)}}$$

În concluzie, o separare va fi cu atît mai bună cu cît valoarea obținută pentru s_M va fi mai mică.

Pentru micșorarea parametrului s_M, care constituie funcția obiectiv, s-a adoptat un experiment factorial simplu 2^2 [12—15], în care valorii —1 îi corespunde, pentru primul solvent al eluentului, conținutul volumetric 45, valorii +1, conținutul volumetric 55, iar pentru cel de-al doilea solvent, valorii —1 îi corespunde conținutul volumetric 37, iar valorii +1, conținutul volumetric 43. Valorile s_M obținute sînt prezentate în tabelele 3 și 4.

Valorilor experimentale, cu ajutorul relațiilor:

$$a_0 = \bar{y} = \sum_{i=1}^{N} y_i/N, \quad a_1 = (X_1, Y)/N, \quad a_2 = (X_2, Y)/N,$$

$$a_3 = \sum_{i=1}^{N} x_{i1}x_{i2}y_i/N, \qquad N = 4,$$

le-au fost ajustate modelele

$$\hat{y}(X) = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_1x_2$$

supuse restricțiilor ce definesc domeniul convex

$$-1 \leqslant x_1 \leqslant 1 \qquad -1 \leqslant x_2 \leqslant 1.$$

Prin explicitarea acestor restricții și introducerea variabilelor de ecart Z [16—18], s-au obținut restricțiile $h_i\ (X, Z) = 0,\ i = 1, 4$.

În vederea găsirii minimului global în domeniul convex, s-au introdus multiplicatorii Lagrange Λ, și s-a construit Lagrangeianul.

$$L(X, \Lambda, Z) = \hat{y}(X) + \sum_{i=1}^{4} \lambda_i\, h_i\ (X, Z).$$

Prin derivarea L în funcție de X și Λ, au rezultat sisteme de ecuații neliniare, de același tip. Au fost

Tabelul 3

VALORILE EXPERIMENTALE hR_f ŞI FUNCŢIA OBIECTIV s_M

Eluent	Proporţia, v/v	Aflatoxine	hR_f	s_M
Toluen acetat de etil-acid formic	45:37:18	B_1	32	18,9
		G_1	40	
		B_2	43	
		G_2	51	
	55:37:8	B_1	17	19,8
		G_1	22	
		B_2	25	
		G_2	32	
	45:43:12	B_1	32	18,9
		G_1	40	
		B_2	42	
		G_2	51	
	55:43:2	B_1	10	20,8
		G_1	11	
		B_2	16	
		G_2	21	
Benzen-acetat de etil-acid formic	45:37:18	B_1	42	19,8
		G_1	48	
		B_2	51	
		G_2	57	
	55:37:8	B_1	20	19,6
		G_1	26	
		B_2	28	
		G_2	36	
	45:43:12	B_1	38	19,6
		G_1	44	
		B_2	47	
		G_2	54	
	55:43:2	B_1	11	20,5
		G_1	15	
		B_2	18	
		G_2	23	
p-Xilen-acetat de etil-acid formic	45:37:18	B_1	31	18,6
		G_1	40	
		B_2	45	
		G_2	51	
	55:37:8	B_1	20	19,3
		G_1	26	
		B_2	31	
		G_2	37	
	45:43:12	B_1	30	18,8
		G_1	37	
		B_2	41	
		G_2	49	
	55:43:2	B_1	10	19,0
		G_1	14	
		B_2	18	
		G_2	29	
CCl_4-acetat de etil-acid formic	45:37:18	B_1	68	21,2
		G_1	70	
		B_2	73	
		G_2	77	

Tabelul 3 (continuare)

	55:37:8	B_1	54	20,5
		G_1	58	
		B_2	60	
		G_2	66	
	45:43:12	B_1	57	20,6
		G_1	60	
		B_2	63	
		G_2	68	
	55:43:2	B_1	35	21,2
		G_1	37	
		B_2	39	
		G_2	44	
Toluen-acetat de metil-acid formic	45:37:18	B_1	49	19,8
		G_1	56	
		B_2	59	
		G_2	64	
	55:37:8	B_1	33	19,1
		G_1	40	
		B_2	44	
		G_2	51	
	45:43:12	B_1	44	19,4
		G_1	52	
		B_2	54	
		G_2	61	
	55:43:2	B_1	25	19,6
		G_1	32	
		B_2	35	
		G_2	41	
Benzen-acetat de metil-acid formic	45:37:18	B_1	57	20,8
		G_1	64	
		B_2	64	
		G_2	68	
	55:37:8	B_1	33	19,3
		G_1	40	
		B_2	43	
		G_2	50	
	45:43:12	B_1	47	20,1
		G_1	53	
		B_2	56	
		G_2	61	
	55:43:2	B_1	22	20,0
		G_1	27	
		B_2	31	
		G_2	36	
p-Xilen-acetat de metil-acid formic	45:37:18	B_1	30	18,1
		G_1	38	
		B_2	44	
		G_2	52	
	55:37:8	B_1	24	18,8
		G_1	30	
		B_2	35	
		G_2	43	
	45:43:12	B_1	44	18,4
		G_1	54	
		B_2	59	
		G_2	65	
	55:43:2	B_1	22	19,3
		G_1	27	
		B_2	32	
		G_2	39	

Tabelul 4

REZULTATELE CELOR 7 EXPERIMENTE, CORESPUNZĂTOARE MATRICEI DE EXPERIMENTARE 2^2

X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
−1	−1	18,9	19,8	18,6	21,2	19,8	20,8	18,1
1	−1	19,8	19,6	19,3	20,5	19,1	19,3	18,8
−1	1	18.9	19,6	18,8	20,6	19,4	20,1	18,4
1	1	20,8	20,5	19,0	21,2	19,6	20,0	19,3

Tabelul 5

REZULTATELE MINIMIZĂRILOR

Variabila \ Experimentul	1	2	3	4	5	6	7
x_1 min	−1; −1	−0,636	−1	1	1	1	−1
x_2 min	−1; 1	−0,636	−1	−1	−1	−1	−1
y min	18,9	19,54	18,6	20,5	19,1	19,3	18,3

reținute doar acele soluții ale sistemelor, care au verificat condițiile Kuhn-Tucker pentru minim. Iar dintre acestea au fost reținute doar soluțiile care au corespuns celui mai mic $\hat{y}$. Rezultatele obținute sînt redate în tabelul 5.

Avantajul adoptării unui model matematic, în acest experiment, constă în găsirea minimului global, corespunzător compoziției optime de separare, pentru fiecare sistem de eluenți, cu un efort de calcul redus. Rezultatele obținute pot constitui puncte de plecare în noi îmbunătățiri de compoziție a eluentului. Modelul de calcul se poate aplica și unor modele mai complicate.

Din examinarea rezultatelor (tabelul 3), se constată că valorile pentru parametrul s_M diferă foarte puțin între ele. Această concluzie confirmă valabilitatea prezicerilor teoretice, referitoare la faptul că aceste sisteme sînt izopartitive cu sistemul de referință ales.

Bibliografie

1. HILDEBRAND, J. H. și SCOTT, R. L., ,,Regular Solutions'', Prentice-Hall, Englewood CLIFFS, N. J., 1962; ,,The Solubility of Nonelectrolyties'', 3rd. ed., Dover Publications, New York, 1964.
2. HILDEBRAND, J. H., PRAUSNITZ. J. M. și SCOTT, R. L., ,,Regular and Related Solutions'', Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
3. KARGER, B. L., SNYDER, L. R. și HORVATH, CS., ,,An Introduction to Separation Science'', J. Wiley, New York, 1973.
4. FORSTER, L. J., Analyst, **94**, 1969, p. 1936.
5. CIRILII, G., BONORA, S. și BERGAMI, T., Riv. Soc. Ita. Sci. Aliment., **7**, 1978, p. 241.
6. BALZER, J., BOGDANIC, C. și PEPELJNJAKS, S., J. Assoc. of Analyt. Chem., **61**, 1978, p. 584.
7. LVOVA, L. S., KRAVCHENKO, Z. V., SHUĆGINA, A. P., Prikl. Biokhim. Mikrobiol., **15**, 1979, p. 143.
8. GRÜMBERG, N., HALGA, P. și KONNERT, C. Rev. chim. București, **29**, 1978, nr. 11, p. 1089.
9. PETTERSON, D. S., GLANCV, E. și ROBERTS, B. A., Food Cosmet. Toxicol., **16**, 1978, p. 49.
10. PATERSON, D. S. și ROBERT, B. A., J. Assoc. off Analyt. Chem., **62**, 1979, p.1265.
11. GOCAN, S. și MIHALI, M., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **26**, nr. 1, 1981, p. 18.
12. NALIMOV, V. V. și CERNOVA, N. A., ,,Statisticeskie metodî planirovania ekstremalnih eksperimentov'', Nauka, Moskva, 1965, p. 31, 37 și 39.
13. PENESCU, C., IONESCU, G., TERTIȘCO, M. și CREANGĂ, E., ,,Identificarea experimentală a proceselor automatizate'', Ed. tehnică, București, 1971, p. 234.
14. KAFAROV, V., ,,Méthodes cybernétiques et technologie chimique'', Mir, Moskva, 1974, p. 205.
15. LITEANU, C. RÎCĂ, I., ,,Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor'', Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979, p. 356.
16. DANCEA, I., ,,Metode de optimizare'', Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1976, p. 64.
17. DINESCU, C., POSTELNICU, T. și SĂVULESCU, B. ,,Matematici speciale aplicate în economie'', Ed. didactică și pedagogică, București, 1977, p. 209.
18. WISMER, D. A. și CHATTERGY, R., ,,Introduction to Nonlinear Optimization'', North Holland, New York, 1978, p. 55.

Intrat în redacție: 5.VII.1982

din țările socialiste

În Uniunea Sovietică, producția de îngrășăminte chimice a crescut, în anul 1982, cu 3,0%, față de anul 1981, atingînd 26 700 000 t elemente nutritive, iar cea de pesticide a crescut, cu 6%, atingînd 533 000 t. Producția de fibre chimice a crescut, în aceeași perioadă, cu 2,0%, atingînd 1 200 000 t, iar cea de detergenți a rămas constantă, la nivel de 1 100 000 t. Livrările de îngrășăminte chimice către agricultură vor spori, de la 20,1 mil. t. elemente nutritive, în anul 1982, la 22,8 mil. t în anul 1983, pentru a atinge 26,5 mil. t, în anul 1985, și, respectiv, 30—32 mil. t, în anul 1990. Această creștere se va realiza pe seama sporirii capacităților de producție, prin modernizarea întreprinderilor existente și prin construirea a 165 de noi instalații.

În paralel cu creșterea producției, se preconizează și o îmbunătățire substanțială a calității îngrășămintelor chimice, realizată atît pe seama creșterii concentrației acestora, în elemente nutritive, de la 38%, la 42%, cît și pe seama livrării întregii producții, sub formă de granule.

★

În Uniunea Sovietică se construiește o instalație, ce va produce 1 000 t/zi acid sulfuric și 1 000 t/zi ciment, folosind ca materie primă fosfoghipsul, rezultat ca subprodus de la fabricarea acidului fosforic, la Gomel.

La construirea acestei instalații participă mai multe întreprinderi din R. D. Germană, precum și firmele Lurgi, Krupp, Chemie-Linz, Voest-Alpine și Toyo Engineering.

★

În Iugoslavia, la Veliki Kriveli, a fost recent pusă în funcțiune prima etapă a carierei de minereuri de cupru, cu o capacitate de producție de 8 mil. t minereuri/an, din care se vor extrage 21 000 t/an cupru, 240 000 t/an pirite, 55 000 t/an magnetită, precum și alte concentrate. În cea de-a doua etapă de dezvoltare a acestei cariere, se prevede o creștere a producției de cupru la 72 000 t/an, cu creșteri corespunzătoare și la producția celorlalte concentrate.

Sulphur 166/1983 M.L.

MONICA CULEA
NICOLAE PALIBRODA
EUFROSINA MEROIU
JUSTIN HERȘCOVICI

Identificarea prin metodele GC-MS, IR, RMN a produselor de reacție la alchilarea fenolului cu metanol

C.Z. 547.562.1 : 543.544

Compușii fenolici au fost separați prin gaz-cromatografie și identificați prin cuplaj cu spectrometrul de masă. S-a obținut o separare optimă pe o coloană avînd 2,45% OV—17 pe Chromosorb G (100—120 mesh). Identificarea s-a făcut în corelație cu alte tehnici, incluzînd studii spectrale în RMN, IR și metoda fragmentografiei de masă.

The phenolic compounds have been separated by gas-chromatography and identified by direct coupling to a mass-spectrometer. Optimum separation has been performed using a column packed with 2.45% OV-17 on Chromosorb G (100—120 mesh) and temperature programming. The identification has been performed in correlation to other techniques including NMR, IR and mass fragmentography.

Феноловые соединения были разделены газовой хроматографией и отождественное в соединении с масс-спектометром. Получено оптимальное разделение на коллоне с 2,45% ОУ-17 на Хромосорбе (100—130 меш). Отождествление проведено в корреляции с другими техниками, включая спектральные исследования в ЯМР, ИК и с методом массовой фрагментографи

Tehnica cuplării directe a cromatografiei de gaze cu spectrometria de masă (GC-MS) este curent folosită pentru analiza amestecurilor de compuși organici, prin separarea gaz-cromatografică a componenților amestecului și înregistrarea separată a spectrelor de masă ale fiecărui component. Metoda permite uneori chiar și punerea în evidență a componenților parțial separați sau neseparați cromatografic.

În această lucrare s-a urmărit identificarea compușilor grei rezultați, alături de anisol și crezoli, din reacția de alchilare a fenolului cu metanol, în prezența unui catalizator orto-selectiv. În acest scop, la metoda cuplării GC-MS s-au asociat metoda fragmentografiei de masă, metodele spectroscopiei de RMN, în IR, corelări cu proprietățile fizice (punct de fierbere, topire) ale componenților necunoscuți.

Partea experimentală

Produsul brut obținut din reacția de metilare catalitică a fenolului a fost supus unei operații de distilare pe o coloană de 37 t.t. cu umplutură, îndepărtîndu-se materiile prime nereacționate, apa de reacție, anisolul, crezolii și 2,6-xilenolul, a căror identificare nu punea probleme. În blaz s-au concentrat compușii fenolici cu un grad mai avansat de metilare.

S-au utilizat următoarele aparate: gaz-cromatograf Perkin Elmer, model 990, cu detector de ionizare în flacără și posibilități de temperatură programată, spectrometru de masă cu dublă focalizare, tip MAT 311, cu geometrie Nier-Johnson inversată, separator molecular în două trepte, cu tub de sticlă poroasă sinterizată, tip Biemann-Watson.

S-a lucrat cu următoarele coloane: coloana cromatografică *1*, tub de sticlă de 1 m, *d.i.* = 3 mm, avînd ca fază staționară OV 17 2,45% pe Chromosorb G (100—120 mesh); coloana cromatografică *2*, tub de oțel inox de 4 m, *d.i.* = 2 mm, avînd ca fază staționară E 301 (metilsilicon) 2,5% pe Chromosorb G (80—100 mesh).

Condițiile de separare la produșii fenolici inferiori pe diverse coloane sînt prezentate în literatură [1, 2].

Fiz. MONICA CULEA și dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară, Cluj-Napoca.
Ing. EUFROSINA MEROIU, ICECHIM, București.

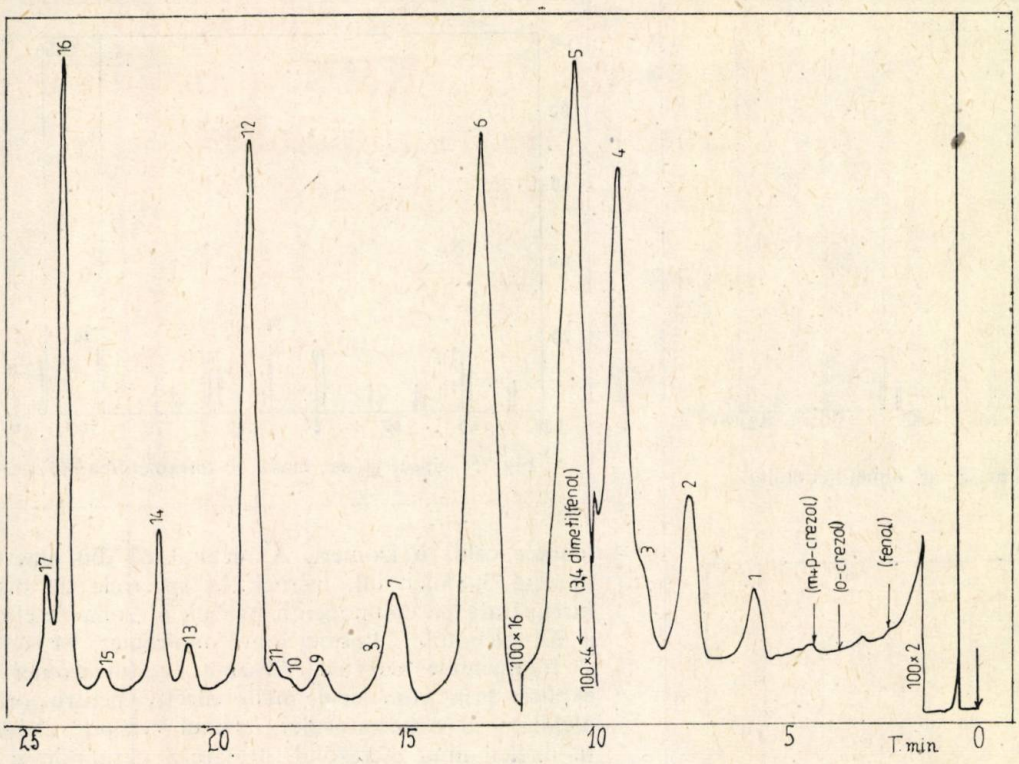


Fig. 1. Amestec fenolic determinat GC, pe OV 17. Identitatea componenților este prezentată în tabelul 1.

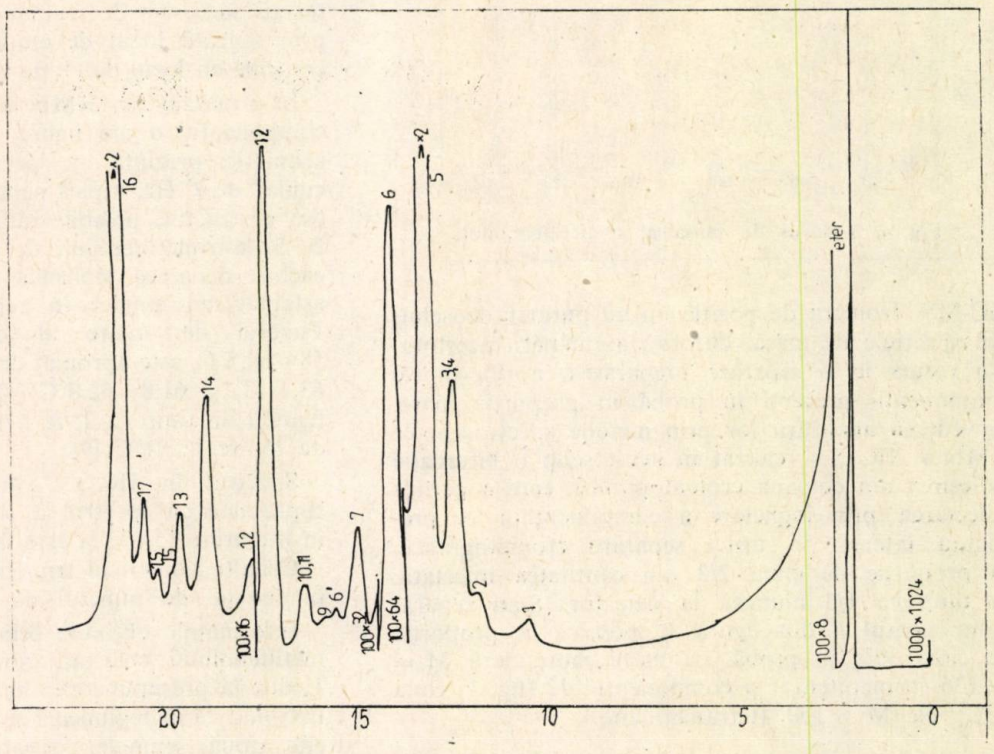


Fig. 2. Amestec fenolic determinat GC, pe E 301. Identitatea componenților este prezentată în tabelul 1.

Pe coloana cromatografică *1* s-a obținut separarea prezentată în figura 1, în următoarele condiții de separare:

Coloana *1*: OV 17.

Temperatura coloanei: 100°C, timp de 12 min.

Programare de temperatură: 100—200°C, cu viteza 6°C/min.

Eluent: argon, 25 ml/min.

Separarea obținută pe coloana *2*, prezentată în figura 2, s-a făcut în condițiile:

Coloana *2*: E 301

Temperatura coloanei: 130°C, timp de 8 min.

Programare de temperatură 130—220°C, cu viteza 8°C/min.

Eluent: argon, 25 ml/min.

Pentru a confirma rezultatele identificării unor componenți cu ajutorul indicilor de reținere cromatografică din literatură și a etaloanelor și pentru a evidenția posibile suprapuneri, s-au înregistrat spectrele de masă ale fiecărui pic cromatografic în regim de lucru cuplaj

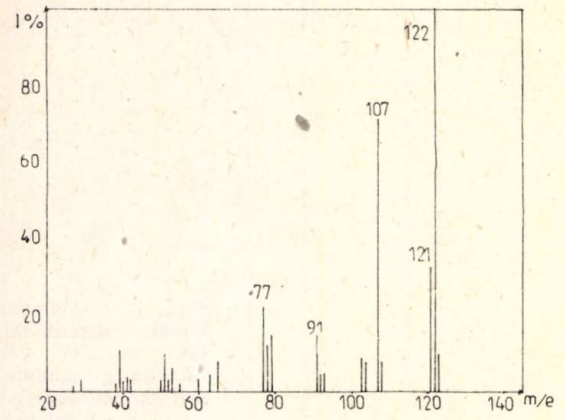


Fig. 3. Spectrul de masă al dimetilfenolului.

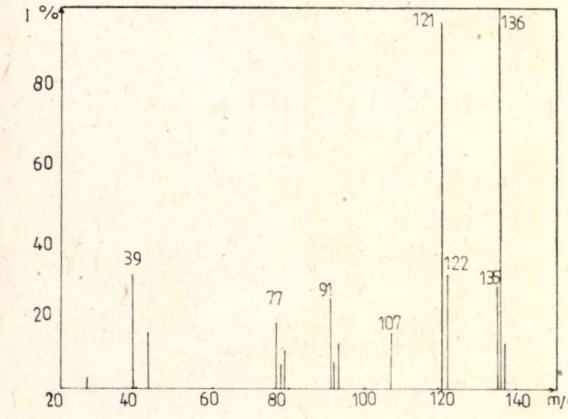


Fig. 4. Spectrul de masă al trimetilfenolului.

GC-MS. Izomerii de poziţie nu au putut fi deosebiţi din spectrele de masă, datorită asemănării acestora. S-a recurs la o separare preparativă a doi dintre componenţii prezenţi în probă în proporţie mare, în vederea analizării lor prin metode spectroscopice RMN şi IR. S-a realizat în acest scop o bifurcaţie la ieşirea din coloana cromatografică, care a permis colectarea prin îngheţare a componenţilor ce prezentau interes, în urma separării cromatografice, în proporţie de circa 2/3 din cantitatea injectată, în timp ce 1/3 ajungea la detector. S-au separat componentul *6* din figura 1, prezent în proporţie de circa 39% în probă, cu masa moleculară M = = 136 (trimetilfenol) şi componentul *12* (fig. 1) circa 18%, cu M = 150 (tetrametilfenol).

Rezultate şi discuţii

În urma interpretării spectrelor de masă ale componenţilor amestecului fenolic, s-au stabilit masa moleculară şi clasa de compuşi de care aparţin, de la dimetil la pentametilfenol, dar nu s-au putut indentifica izomeri de poziţie.

În figurile 3, 4 şi 5 se dau spectrele de masă ale di-, tri- şi, respectiv, tetrametilfenolilor.

Izomerii xilenolului au fost identificaţi folosind date din literatură privind indicii de reţinere şi etaloanele celor 6 izomeri. A rezultat că din amestec lipseşte 3,4-xilenolul, întrucît în spectrele de masă înregistrate pe componenţii probei, în zona de eluţie a 3,4-xilenolului, lipsesc ionul molecular M = 122 şi fragmentele acestuia. Absenţa acestui izomer se explică prin caracterul înalt selectiv pentru orto-alchilare al catalizatorului, primul compus alchilat în nucleu fiind *o*-crezolul, următorii obţinîndu-se în reacţii succesive de metilare. În figura 1 s-a indicat prin săgeată locul de eluţie al 3,4-xilenolului, care coincide cu locul de eluţie al 2, 4, 6-trimetilfenolului.

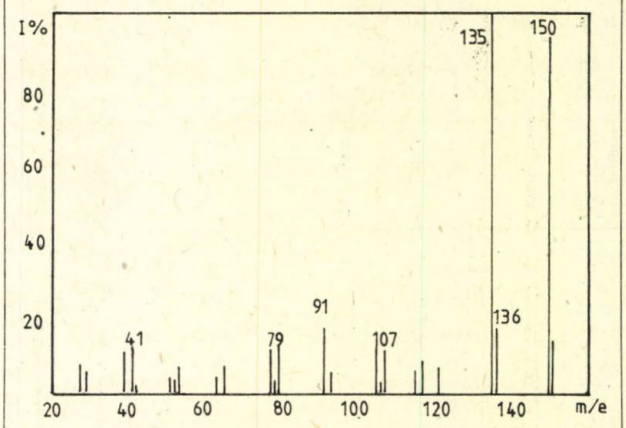


Fig. 5. Spectrul de masă al tetrametilfenolului.

În urma analizei RMN a trimetilfenolului colectat, componentul *6* din figura 1, a rezultat că protonii aromatici prezintă un spectru *AB* cu constantă de cuplaj de 7 Hz, tipică pentru cuplajul orto, astfel că din 6 structuri posibile rămîn în discuţie 2, 3, 4- şi 2, 3, 6-trimetilfenolul. 2, 4, 6-Trimetilfenolul este exclus, deoarece molecula fiind simetrică, ar fi de aşteptat un singlet în regiunea protonilor liberi. Punctul de topire al componentului măsurat, 58—60,5°C, este apropiat de datele găsite în literatură 63,4 [3] şi 61,8—62,8°C [4] pentru 2, 3, 6-trimetilfenolul, în timp ce 2, 3, 4-trimetilfenolul are punctul de topire la 81°C [9].

Spectrul în IR al trimetilfenolului colectat se suprapune cu spectrul 2, 3, 6-trimetilfenolului găsit în literatură [5—7] şi este distinct de ceilalţi izomeri.

Ceilalţi izomeri ai trimetilfenolului s-au identificat în funcţie de punctul de fierbere.

Informaţiile obţinute prin RMN în privinţa tetrametilfenolului colectat, componentul *12* din figura 1, duc la presupunerea unui amestec de doi izomeri, dat fiind că în regiunea H-aromatic şi OH se observă cîte două semnale, oricare dintre tetrametilfenoli neputînd da decît un singur semnal în aceste regiuni.

Spectrul în IR al tetrametilfenolului colectat poate fi reprodus prin suprapunerea spectrelor în IR ale izomerilor 2, 3, 4, 6- şi 2, 3, 5, 6- şi diferă de spectrul în IR al 2, 3, 4, 5-tetrametilfenolului [6—7]. În figura 6 este prezentat spectrul în IR al amestecului în domeniul 800—1400 cm^{-1}. Solventul folosit a fost sulfura de carbon, iar grosimea stratului între plăcile de clorură de sodiu a fost de 0,07 mm.

Ultimul izomer din totalul de trei izomeri posibili, 2, 3, 4, 5-tetrametilfenolul, a fost identificat pe baza

Tabelul 1

IDENTIFICAREA COMPONENȚILOR AMESTECULUI FENOLIC

PF = ordine de eluție în funcție de punctul de fierbere
SM = spectru de masă; E = etalon

Vîrf cromatografic (fig. 1)	Denumirea compușilor separați	Masa moleculară	Modul de identificare
1	Veratrol +	138	PF, SM
	2,6-xilenol	122	PF, SM, E, lit. [2]
2	2,5-xilenol +2,4-xilenol	122	PF, SM, E, lit. [2]
3	Rezorcină-dimetileter	138	PF, SM
4	2,3-xilenol +3,5-xilenol	122	PF, SM, E, lit. [2]
5	2,4,6-trimetilfenol	136	PF, SM
6	2,3,6-trimetilfenol +	136	SM, RMN,
	pentametilbenzen		IR, E
		148	PF, SM
7	2,3,5+2,4,5-trimetilfenol	136	PF, SM, E
8	Eteri aromatici $C_{12}H_{18}O$+	178	SM
	$C_{11}H_{16}O$	164	SM
9	2,3,4-trimetilfenol	136	PF, SM
10	3,4,5-trimetilfenol	136	PF, SM
11	Eter aromatic $C_{11}H_{16}O$	164	SM
12	2,3,4,6+2,3,5,6-tetrame-	150	PF, SM,
	tilfenol +		RMN, IR
	eter aromatic $C_{11}H_{16}O$+	164	SM
	difenileter	170	PF, SM, E
13	Hexametilbenzen	162	SM
14	2,3,4,5-tetrametilfenol +	150	SM
	eter aromatic $C_{12}H_{18}O$	178	SM
15	Eter aromatic $C_{12}H_{18}O$	178	SM
16	Pentametilfenol	164	PF, SM
17	Dimetoxi-trimetilbenzen	180	PF, SM,

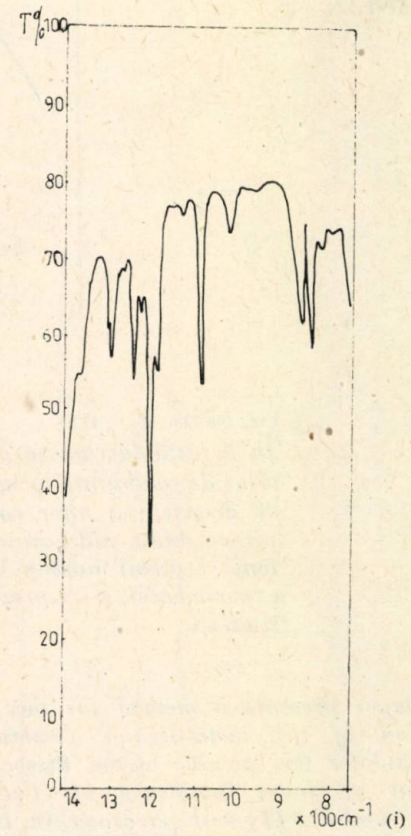


Fig. 6. Spectrul în IR al tetrametilfenolului colectat

spectrului de masă, ca fiind componentul nr. 14 din figura 1 și tabelul 1.

Pentametilfenolul s-a identificat din spectrul de masă, fiind un singur izomer.

Cu metoda fragmentografică s-au pus în evidență masele unor compuși suprapuși și prezenți în cantitate mică, care nu s-au observat cu certitudine în spectre. Formarea hidrocarburilor aromatice polimetilate, pentametilbenzenul și hexametilbenzenul, este corelată cu transformarea pe suprafața catalizatorului a metanolului adsorbit în formiat [8]. În final, rezultatele obținute au fost corelate cu punctele de fierbere ale componenților [9 — 11], al căror timp de eluție cromatografică s-a înscris, cu mici excepții, în ordinea creșterii punctelor de fierbere cu mici inversări pe coloana E 301, față de OV 17, datorită diferențelor de polaritate a fazelor staționare, așa cum apar în figura 2.

În tabelul 1 sînt nominalizați componenții amestecului analizat, în ordinea eluției pe coloana 1. Se vede că în cromatogramă apar suprapuneri care nu au putut fi rezolvate decît datorită maselor moleculare diferite, care apar în spectrele de masă. În cazul în care nu s-a reușit identificarea completă, s-a specificat clasa de compuși din care fac parte, stabilită din spectrele de masă (de exemplu „eter aromatic" $C_{11}H_{16}O$).

Pentru completarea datelor s-au marcat pe figura 1 momentele eluției fenolilor inferiori (fenol, crezoli).

Concluzii

La reacția de alchilare a fenolului cu metanol, în prezență de catalizatori selectivi pentru orto-alchilare, se formează, cu excepția 3,4-xilenolului, toți izomerii metilfenolici; mai apar hidrocarburi aromatice alchilate și eteri fenolici. În condițiile de lucru menționate în lucrare; cu excepția cîtorva suprapuneri, este posibilă analiza tuturor fenolilor metil-substituiți, de la fenol la pentametilfenol.

Bibliografie

1. MORTIMER, J. V. și GENT, P. L., Anal. Chem., 36, nr. 4, 1964, p. 754,
2. HUMMEL, D. O. și SCHOLL, T. K., Infrared Analysis of Polymers. Resins and Additives, an Atlas, München, 2, 1973.
3. WEHRLI, P. A., FRYER, R. I., PIGOTT, F. și SILVERMAN, G., J. Org. Chem., 37, nr. 14, 1972, p. 2340.
4. SEARS, W. C. și KITCHEN, L. J., J. Amer. Chem. Soc., 71, nr. 12, 1949, p. 4110.
5. FRIEDEL, R. A., J. Amer. Chem. Soc., 73, nr. 6, 1951, p. 2881.
6. SHREWSBURY, D. D., Spectrochim. Acta, 16, 1960, p. 1294.
7. LEJEUNE, G., BUU—HOI, N. P., SY, M. și CHEUTIN, A., Bull. Soc. Chim. France, 1957, p. 1073.
8. MUSA, M., FRUNZA, L., MEROIU, E., ENĂCHESCU, M., HERSCOVICI, J., Studiul în IR al alchilării fenolului cu metanol pe γ -alumină, Al II-lea Congres național de chimie, București, 7—10 sept. 1981.
9. *** Handbook of Chemistry and Physics, WEAST, R. C., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1969.
10. De la MARE, P. D., El DUSOUQUI, O.M.H., TILLETT, J. G. și ZELTNER, M., J. Chem. Soc., 1964, p. 5306.
11. RAȘEEV, S. și ISTRATI, S., Constante fizice principale ale hidrocarburilor și ale unor compuși organici, Ed. tehnică, București, 1964.

Intrat în redacție: 3.V.1982

ALEXANDRU CECAL
LIVIU HATNEAN

Determinarea structurii unor combinații complexe de fier, cobalt și zinc cu ajutorul unei tehnici cu trasori radioactivi

C.Z. 546.723–386 : 543.53

În această lucrare se prezintă o metodă pentru determinarea raportului de combinare metal — ligand, cît și pentru calcularea constantei de disociere a unor complecși ai Fe(III), Co(II) și Zn(II), cu pirocatehina, hidrochinona și acidul salicilic, utilizînd schimbători de ioni și atomi marcați. Din valorile rapoartelor metal — ligand găsite experimental, s-au prezentat apoi structurile posibile ale complecșilor studiați.

The paper presents a method for the determination of the metal-ligand combination ratio and for the calculus of the dissociation constant of some complexes of Fe(III), Co(II) and Zn(II) with pyrocatechin, hydroquinone and salycylic acid using ion exchangers and marked atoms. From the values of the metal-ligand rations experimentally found, the possible structures of the studied complexes were presented.

В работе представлен метод для определения отношения соединения металл-лиганд, а также для расчета константы диссоциации комплексов Fe(III), Co(II) и Zn(II) с приокатехином, гидрокиноном и салициловой кислотой с использованием ионообменников и меченных атомов. На основе экспериментально полученных значений отношений металл-лиганд представлены возможные структуры изученных комплексов.

Studiul structurii combinațiilor complexe prin folosirea atomilor marcați a fost în atenția unui mare număr de cercetători.

Schubert și alții [1—3] au prezentat o metodă pentru determinarea raportului de combinare metal-ligand, care se bazează pe distribuția diferită a cationilor marcați pe o rășină schimbătoare de ioni. Utilizînd metoda coeficienților de dis ribuție [4—11], diferiți autori au stabilit raportul de combinare metal—ligand și valorile constantei de stabilitate, pentru o serie de combinații complexe ale unor elemente radioactive naturale sau obținute artificial, prin reacții nucleare, mai cu seamă ale unor lantanide și actinide [12—23].

În această lucrare se propune o metodă radiochimică pentru determinarea raportului de combinare metal — ligand și a valorilor constantei de disociere a unor complecși formați de cationii radioactivi $^{55+59}Fe^{3+}$; $^{60}Co^{2+}$ și $^{65}Zn^{2+}$ cu liganzii organici pirocatehină, hidrochinonă și acid salicilic, utilizînd un cationit de tipul Amberlite IRC-50, în scopul de a facilita separarea catonilor complexați de cei necomplexați, pentru o anumită cantitate de ligand existentă în soluție.

Dr. chim. ALEXANDRU CECAL și chim. LIVIU HATNEAN. Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

La început s-au determinat gravimetric [24] concentrațiile soluțiilor radiocative de plecare $^{55+59}FeCl_3$, $^{60}Co(NO_3)_2$ și $^{65}ZnCl_2$, precipitînd cationii respectivi cu oxină. Concentrațiile acestor soluții, exprimate în ioni g/l, au fost: $[^{55+59}FeCl_3] = 0{,}0110$; $[^{60}Co(NO_3)_2] = 0{,}0100$ și $[^{65}ZnCl_2] = 0{,}0145$.

În vederea determinării activității specifice R (puls/min.ml) a soluțiilor de plecare, care conțineau ionii radioactivi $^{55+59}Fe^{3+}$, $^{60}Co^{2+}$ și $^{65}Zn^{2+}$, din fiecare s-a luat cîte o probă de 1 ml, care a fost evaporată în cîte un creuzet de porțelan. la o lampă de infraroșu, s-a măsurat activitatea corespunzătoare reziduurilor rămase. Măsurătorile de activitate au fost făcute cu ajutorul unei sonde de scintilație de tipul NaI (Tl), conectată la un analizor monocanal NK-150.

În continuare, s-au făcut soluții echimolare din liganzii organici luați în studiu: pirocatehină, hidrochinonă și acid salicilic, corespunzătoare concentrațiilor soluțiilor cu cationii radioactivi, pregătite anterior.

Pentru fiecare cation radioactiv, au fost pregătite cîte 21 de eprubete, în care s-a introdus cîte 1 ml din soluția corespunzătoare acestui ion metalic. Apoi, eprubetele au fost împărțite în trei grupe, corespunzătoare celor trei liganzi luați în studiu. În fiecare grupă de șapte eprubete, s-au adăugat cantități crescătoare de ligand: 0,5 ml în prima, 1 ml în cea de-a doua, etc... Apoi, în fiecare eprubetă s-a adăugat un volum corespunzător de apă distilată, ca volumul total al fiecărei soluții să fie de 10 ml.

Concomitent s-a pregătit pentru lucru schimbătorul de ioni de tip Amberlite IRC-50, în forma *R*-COOH. cu capacitatea de schimb de 0,008 echivalenți Ca^{2+}/g rășină, gradul de reticulare de 4—6 divinilbenzen și diametrul perlelor de 0,3—1,2 mm.

O coloană de sticlă, avînd diametrul de 4 cm și lungimea de 40 cm, a fost umplută cu cationit de tipul Amberlite IRC-50, peste care s-a trecut lent, de cinci ori, o soluție 6 N de HCl și de două ori apă distilată. Apoi, rășina a fost uscată într-o etuvă, la 110°C, după care a fost stocată într-un exicator cu P_2O_5, sub vid.

După aceea s-au pregătit trei coloane cromatografice mai mici (cîte una pentru fiecare cation radioactiv), avînd diametrul de 2 cm și lungimea de 30 cm. Fiecare coloană a fost montată vertical, iar la capătul de jos i s-a atașat un tub scurt din cauciuc, cu clemă Mohr, avînd în prelungire un tub din sticlă, efilat. Aceste coloane au fost umplute cu cationitul pregătit anterior, la un volum de 2/3 din capacitatea fiecăreia.

S-a luat apoi prima eprubetă cu soluție (1 ml $^{x}M^{n+}$ + 0,5 ml ligand + 8,5 ml apă distilată), iar conținutul ei a fost transvazat în prima coloană cu cationit (umectat anterior). După stabilirea echilibrului de schimb: cationit—ion metalic (5—10 min), soluția introdusă anterior a fost lăsată să curgă lent prin coloană și a fost culeasă la bază, într-un pahar. De aici s-a luat o probă de 1 ml, care s-a evaporat într-un creuzet din porțelan, la o lampă de infraroșu și i s-a măsurat activitatea reziduului R_1 (puls/min), așa cum s-a procedat anterior.

A urmat eluarea coloanei respective cu 10 ml soluție 6 N HCl, cu scopul de a îndepărta cationul radioactiv, necomplexat, reținut pe schimbătorul de ioni. Din soluția rezultată după eluție, s-a luat de asemenea o probă, căreia i s-a determinat activitatea R_1' (puls/min), ca în cazul anterior. După spălarea coloanei încă de două ori cu soluție de acid clorhidric și de două ori cu apă, în aceasta s-a introdus conținutul celei de-a doua eprubete (1 ml $^{z}M^{n+}$ + 1 ml ligand + 8 ml apă); procedeul experimental repetîndu-se așa cum s-a arătat.

În acest fel, s-au determinat activitățile corespunzătoare soluțiilor din cele șapte eprubete, după ce au fost trecute prin coloana cu cationit: R_1, R_2, R_3..., precum și cele ale soluțiilor rezultate din prima eluție cu acid clorhidric 6 N, a schimbătorului de ioni respectiv: R_1', R_2', R_3'...

Rezultate și discuții

Principiul pe care se bazează metoda propusă pentru stabilirea raportului de combinare metal-ligand, cît și pentru determinarea constantei de disociere ce caracterizează fiecare din complecșii studiați poate fi redat astfel:

Fixarea ionului metalic radioactiv pe cationit, are loc după reacția generală:

$$nRH + {}^{*}M^{n+} \rightleftarrows nH^{+} + {}^{*}MR_n$$

în timp ce formarea, în soluție, ac ombinațiilor complexe, în diferite trepte, poate fi ilustrată prin reacțiile succesive:

$$^{*}M^{n+} + L^{-} \rightleftarrows {}^{*}ML^{(n-1)+}$$

$$^{*}M^{n+} + 2L^{-} \rightleftarrows {}^{*}ML_2^{(n-2)+}$$

$$^{*}M^{n+} + 3L^{-} \rightleftarrows {}^{*}ML_3^{(n-3)+}$$

$$\vdots$$

$$^{*}M^{n+} + nL^{-} \rightleftarrows {}^{*}ML_n \quad \text{(la echilibru)}$$

Constanta de disociere, care indică totodată și stabilitatea complexului respectiv, la echilibru, poate fi redată prin expresia generală:

$$K_s = \frac{[{}^{*}M^{n+}][L^{-}]^n}{[{}^{*}ML_n]} \qquad (1)$$

Atunci cînd soluția nu conține ligand organic, cationii marcați $^{*}M^{n+}$ vor fi reținuți de rășina schimbătoare de ioni, din care cauză activitatea soluției trecute prin coloana respectivă va fi minimă. Din contra, soluția rezultată din prima eluție a coloanei cu cationit va avea o activitate maximă. Pe măsură ce se adaugă cantități din ce în ce mai mari de ligand: 0,5; 1 ml..., un număr din ce în ce mai mare de ioni metalici $^{*}M^{n+}$ vor forma specii ionice complexe, nestabile, de tipul $^{*}ML_m^{(n-m)+}$, unde $n \geqslant m$, care nu vor fi reținute de către cationit, din cauza sarcinii ionice mici și a volumului mult mai mare al acestui ion complex. Pe rășină rămîn doar cationii radioactivi necomplexați.

În acest fel, valorile activității soluțiilor ce au trecut prin coloana cu rășină schimbătoare de ioni (R_1, R_2, R_3...) vor fi din ce în ce mai mari, în funcție de creșterea cantității de ligand, în timp ce soluțiile rezultate după prima eluție a coloanei vor avea activitățile (R_1', R_2', R_3'...) din ce în ce mai mici.

La echilibru, cînd rezultă complexul $^{*}ML_n$, cu stabilitate maximă, se atinge o activitate maximă a soluției culese la baza coloanei, după ce aceasta a străbătut cationitul respectiv. În această situație, numărul de ioni $^{*}M^{n+}$ care rămîn pe rășină este minim.

Nu este posibil ca toți ionii $^{*}M^{n+}$ să fie complexați din cauză că la atingerea echilibrului:

$$^{*}ML_n \rightleftarrows {}^{*}M^{n+} + nL^{-}$$

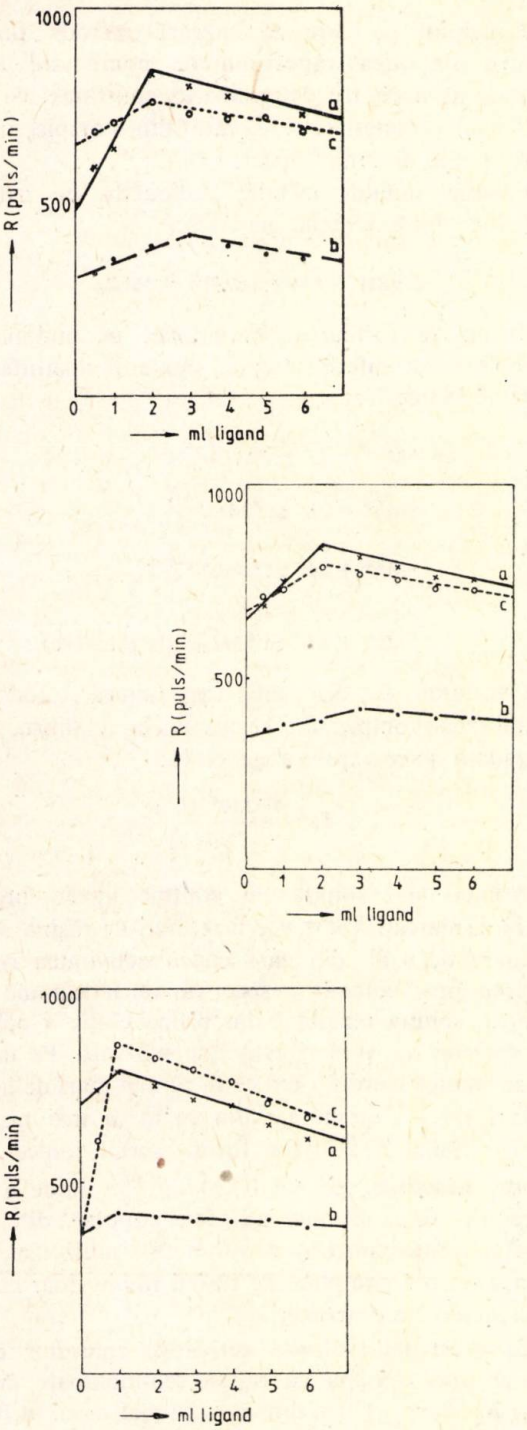


Fig. 1—3. Variația activității soluțiilor radioactive trecute prin coloana cu cationit, în funcție de cantitatea de ligand adăugat:
$a = {}^{60}Co^{2+}$; $b = {}^{55+59}Fe^{3+}$; $c = {}^{65}Zn^{2+}$ Liganzii utilizați au fost: (fig. 1) = pirocatehina; (fig. 2) = hidrochinona; (fig. 3) = acidul salicilic. Punctul de intersecție dintre cele două drepte, corespunde numărului de molecule din ligandul dat, atașate de un ion metalic.

complexul format anterior se disociază, într-o măsură mai mare sau mai mică, în funcție de stabilitatea sa în sistemul reactant dat.

În cazul atingerii echilibrului și a stabilității maxime a combinației complexe date, există egalitatea:

$$[{}^*M^{n+}] = [L^-]^n \qquad (2)$$

Dacă se reprezintă grafic activitatea soluțiilor ce au fost trecute peste cationit: R_1, R_2, R_3... în funcție de cantitatea de ligand adăugată la aceeași cantitate de soluție ce conține ionul radioactiv, generator de complex, se obțin două drepte, dintre care prima are o înclinație oarecare, pe cînd cea de-a doua ar trebui să fie paralelă cu abscisa. Nu se obține experimental o astfel de dreaptă paralelă, întrucît după atingerea stării de echilibru, la adăugarea unor cantități mai mari de ligand, se produce, probabil, o destabilizare, mai mică sau mai mare, a complexului format. Punctul de intersecție dintre cele două drepte corespunde raportului maxim de combinare metal—ligand, care caracterizează complexul cel mai stabil, la echilibru.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 1—3.

Constanta de disociere a complexului, la echilibru, care de fapt redă stabilitatea acestuia, se poate calcula utilizînd relația (1), în care în locul concentrațiilor componenților se introduc activitățile corespunzătoare.

Se știe că între activitățile unor soluții ce conțin ioni radioactivi și concentrațiile acestora, există relația:

$$\frac{R_p}{c_p} = \frac{R_s}{c_s} = \frac{R_e}{c_e} \qquad (3)$$

Aici, R_p și c_p se referă la activitatea și concentrația soluției de plecare, care conține ionii radioactivi ${}^*M^{n+}$ supuși complexării ulterioare; R_s și c_s reprezintă activitatea și concentrația soluției cu ligand ce a fost trecută prin schimbătorul de ioni, la echilibru, în timp ce R_e și c_e semnifică activitatea și concentrația soluției rezultate din prima eluție a coloanei, tot la echilibru.

Luînd în considerare relațiile precedente, expresia (1) se poate scrie astfel:

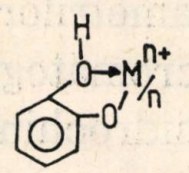
$$K_s = \frac{R_e\left(\frac{R_e}{R}c\right)^n}{R_s} \qquad (4)$$

Valorile constantei de disociere redate prin: $pK_s = -\log K_s$, ce corespund stabilității complecșilor preparați sînt date în tabelul 1.

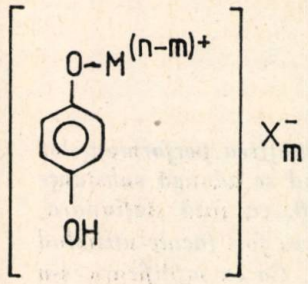
Tabelul 1
VALORILE pK_s ALE COMPLECȘILOR STUDIAȚI

Ligand	Complex	pK_s
Pirocatehină	$Co\ L_2$	7,67
	$Fe\ L_3$	9,92
	$Zn\ L_2$	7,59
Hidrochinonă	$[Co\ L]NO_3$	4,31
	$[Fe\ L]Cl_2$	3,72
	$[Zn\ L]Cl$	4,25
Acid salicilic	$Co\ L_2$	7,68
	$Fe\ L_3$	9,94
	$Zn\ L_2$	7,61

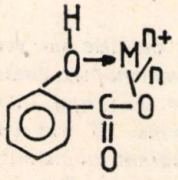
Valorile obținute pentru raportul de combinare metal—ligand (conform figurilor 1—3) și cele ale constantei de disociere a complecșilor studiați, concordă cu cele prezentate de alți autori, care au inves-



(I)



(II)



(III)

Fig. 4. Structurile posibile ale complecşilor obţinuţi cu liganzii:
pirocatehină (I); hidrochinonă (II); acid salicilic (III).

tigat, prin alte metode, unele din combinaţiile complexe descrise, utilizînd pentru complexare fierul trivalent [25–28] şi cobaltul divalent [29–31].

Structurile posibile ale complecşilor studiaţi în această lucrare sînt prezentate în figura 4.

Aici, prin n s-a notat numărul de molecule de ligand organic care se complexează în jurul cationului metalic radioactiv, generator de complecşi, în timp ce prin X_m^- s-a notat anionul anorganic ataşat complexului cu hidrochinona, pentru realizarea unei specii moleculare neutre. Pentru complecşii fierului trivalent cu pirocatehina şi acidul salicilic, $n=3$ (raportul de combinare metal—ligand este 1 : 3), pe cînd pentru combinaţiile complexe ale cobaltului şi zincului, în starea de oxidare II, cu aceiaşi liganzi, $n=2$ (raportul de combinare respectiv este 1 : 2). În cazul utilizării ligandului hidrochinonă, se obţin complecşi cu aceste metale, în care raportul de combinare metal—ligand este 1 : 1, adică $n=1$.

Bibliografie

1. SCHUBERT, J. J. Phys. Coll. Chem., **52**, 1948, p. 340.
2. SCHUBERT, J. şi RICHTER, J. W., J. Phys. Coll. Chem., **52**, 1948, p. 350.
3. SCHUBERT, J., RISSEL, E. R şi MAYER, L. S., J. Biol. Chem., **185**, 1950. p. 387.
4. FRONEUS, S., Acta Chem. Scand., **4**, 1950, p. 72.
5. FRONEUS, S., Acta Chem. Scand., **5**, 1950, p. 139.
6. FRONEUS, S., Svensk Kem. Tid., **64**, 1952, p. 19.
7. FRONEUS, S., Svensk Kem. Tid., **64**, 1952, p. 317.
8. BJERRUM, J., SCHWARZENBACH, G. şi SILLÉN, L. G., "Stability Constants" The Chemical Society, London, 1957.
9. PARAMONOVA, V. J., Zhur. Neorg. Khim., **2**, 1957, p. 523.
10. PARAMONOVA, V. J., Zhur. Neorg. Khim, **3**, 1958, p. 212.
11. LUCA, C. şi ENEA, O, „Determinarea constantelor analitice", Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
12. FUGER, J., J. Inorg. Nucl. Chem., **5**, 1958, p. 332.
13. ZOLOTOV, YU. A şi NOVIKOV, Yu. P., Zhur. Neorg. Khim., **4**, 1959, p. 1693.
14. ZOLOTOV, YU. A., MAROV, I. N. şi MOSKVIN, A. I., Zhur, Neorg. Khim., **6**, 1961, p. 1055.
15. GELMAN, A. D., MOSKVIN, A. I., ZAITSEV, L. M. şi MEFODIEVA, M. P., „Kompleksnie soedineniia transuranovyh elementov", Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moskva, 1961.
16. MOSKVIN, A. I., GĂLĂŢEANU, I., şi LAPITSKI, A. V., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **149**, 1963, p. 611.
17. ZOLOTOV, YU. A. şi ALIMARIN, I. P., J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1963, p. 691.
18. MOSKVIN, A. I. şi MEFODIEVA, M. P., Radiokhim., **7**, 1965, p. 435.
19. GĂLĂŢEANU, I., Osterreich. Chem. Z., **66**, 1965, p. 275.
20. KELLER, C. şi EBERLE, S. H., Radiochim. Acta, **8**, 1967, p. 65.
21. EBERLE, S. H. şi ALI, S. A., Z. anorg. allgem. Chem., **361**, 1968, p. 1.
22. VADALI, M. şi VIGATO, P. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **37**, 1975, p. 1715.
23. CECAL, AL., Rev. Roumaine Chim., **25**, 1980, p. 1201.
24. MACAROVICI, C. GH., „Chimie analitică cantitativă. Gravimetria." Ed. tehnică, Bucureşti, 1959.
25. BABKO, A. K., J. Gen. Chem. USSR., **16**, 1946, p. 33.
26. FOLEY, R. T. şi ANDERSON R. C., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 1195.
27. AGREN, A., Acta Chem. Scand., **8**, 1954, p. 1059.
28. AGREN, A., Acta Chem. Scand., **9**, 1955, p. 49.
29. SCHWARZENBACH. G., Helv. Chim. Acta, **32**, 1949, p. 839.
30. BOBTELSKY, M. şi BAR-GADDA, J., Bull. Soc. Chim. France. **1953**, p. 687.
31. BRIGANDO, J., Compt rend., 237, 1953, p. 163.

Intrat în redacţie: 15.VI.1982

STANDARDE APROBATE ÎN PERIOADA 01—30 APRILIE 1983

Indice alfa-numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuieşte STAS
		I. INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 14	11624/1—83	Soluţii de fosfatare. Determinarea acidului fosforic, acidului azotic şi a azotatului de sodiu	83—11—01	—
L 14	11624/5—83	Soluţii de fosfatare. Determinarea fluorului şi a oxidului hexafluorosilicic	83—11—01	—
L 14	11624/7—83	Soluţii de fosfatare. Determinarea aspectului, culorii, densităţii, pH-ului şi a conţinutului de suspensii	83—11—01	—
L 17	6632/4—83	Pigmenţi anorganici. Pigmenţi pe bază de oxizi de fier. Oxid de fier negru	83—11—01	6632/4—71
L 44	6437—83	Plăci din cauciuc celular pentru tălpi de încălţăminte. Condiţii tehnice generale de calitate	83—11—01	6437—79
L 47	7141—83	Plăci fiexibile din cauciuc dur pentru încălţăminte. Condiţii tehnice generale de calitate	83—11—01	7141—82
L 51	7574—83	Materiale plastice. Determinarea rezistenţei la acţiunea mucegaiurilor	83—11—01	7574—66

RADU POPESCU
CANDIN LITEANU

Modificarea parametrilor de reținere în cromatografie prin adaos de hidrochinonă

C.Z.: 543.544: 547.565.2

Se prezintă rezultatele obținute privind îmbunătățirea performanțelor unor faze staționare cromatografice, atunci cînd se adaugă substanțe complexante. S-a lucrat cu polietilenglicol-400, ca fază staționară, cu adaos de hidrochinonă, iar experimentările au fost făcute utilizînd un număr de nouă substanțe din clase diferite. Ca exemplificare, s-a analizat o fracțiune petrolieră, evidențiindu-se, în acest mod, îmbunătățirea calității umpluturii coloanei în ce privește determinarea hidrocarburilor aromatice.

The results obtained in the improving the performances of some chromatographic stationary phases by adding complexing substances are presented. Polyethyleneglycol-400, to which hydroquinone was added, was used as a stationary phase and the experiments were carried out by using nine substances belonging to different classes. An oil fraction was analysed and the results showed an improvement of the quality of the column filling in respect of the determination of aromatic hydrocarbons.

Описываются данные по усовершенствованию показателей некоторых стационарных хроматографических фаз при добавлении комплексующих веществ. В качестве стационарной фазы был принят полиэтиленгликоль, с добавкой гидрохинона. Эксперименты проводились с помощью девяти веществ различного класса. В качестве примера была анализирована нефтяная фракция, с помощью которой было выявлено улучшение качества насадки колонны в отношении определения ароматических углеводородов.

Este cunoscut faptul că un parametru important în separarea unui amestec multicomponent îl constituie polaritatea fazei staționare și că una din limitările acesteia este legată de temperatura de lucru. Ambele caracteristici pot fi modificate prin adăugarea unor substanțe active la fazele staționare existente, cînd se îmbunătățesc atît stabilitatea la temperatură mai ridicată, cît și gradul de polaritate.

Diverși autori au făcut studii privind adaosul de substanțe complexante, capabile să formeze compuși labili cu componenții probei de analizat [1—5] și au arătat care este mecanismul formator de complecși. În general, studiile s-au axat, mai ales, pe adaosul de substanțe cu grupe nitro în moleculă, ca 1, 3, 5-trinitrobenzenul, acidul picric, picratul de *p*-nitroanilină 2,4,7-trinitrofluorenona etc.

Așa cum s-a arătat, numărul substanțelor ce se pot adăuga fazelor staționare cromatografice este teoretic nelimitat, dar practic, acest lucru depinde, în mare măsură, de miscibilitatea lor. Pentru acest studiu s-a ales ca fază staționară polietilenglicolul 400, la care s-a adăugat hidrochinonă. Studiul a fost întreprins utilizînd coeficienții de reținere și coeficienții de activitate la diluție infinită, iar compușii studiați au fost: *n*-hexanul, *n*-octanul, benzenul, toluenul, 1,3-dimetilbutadiena, acetona, metiletilcetona, tetraclorura de carbon și alcoolul etilic, deci substanțe din clase diferite.

Partea experimentală

Determinările practice s-au efectuat utilizîndu-se o coloană din oțel inoxidabil, cu lungimea de 150 cm și diametrul interior de 4 mm, azotul, ca gaz purtător, la un debit de 25 cm³/min, temperatură izotermă la 70°C și o umplutură de coloană, formată din kieselgur cu granulația de 0,2—0,3 mm, pe care s-a depus faza staționară în proporție de 3, 6, 10, 15 și 20%. Faza staționară a constat fie din polietilenglicol-400 (PEG-400), fie din amestec PEG-400 + hidrochinonă. Calculul concentrației fazei staționare cu adaos de hidrochinonă s-a făcut socotind polietilenglicolul pur, hidrochinona fiind, deci, adăugată suplimentar, în proporție de 30 sau 40%, calculat la cantitatea de PEG depus pe suportul solid.

Componenții au fost introduși în coloană cu ajutorul unei microseringi, de tip Hamilton, probele nedepășind 0,5 μl. Din valorile experimentale, au fost calculați indicii de reținere și coeficienții de activitate.

Dr. chim. RADU POPESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Prof. dr. doc. CANDIN LITEANU, Universitatea „Babeș Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

VALORILE INDICILOR DE REȚINERE PENTRU POLIETILENGLICOL-400 (PEG-400), POLIETILENGLICOL-400 + 30% HIDROCHINONĂ (HC) ȘI POLIETILENGLICOL-400 + 40% HIDROCHINONĂ

Component	3%			6%			10%			15%			20%		
	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC
n-Hexan	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
n-Octan	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Benzen	867	867	866	929	945	—	954	986	985	968	1 022	—	974	1 034	1 040
Toluen	950	948	950	1 006	1 048	—	1 046	1 090	1 090	1 062	1 112	—	1 068	1 134	1 137
1,3-Dimetilbutadienă	714	715	719	740	738	—	758	767	770	772	780	—	780	790	800
Acetonă	810	860	885	850	945	—	870	984	1 010	878	1 015	—	886	1 030	1 050
Metiletilcetonă	874	926	967	930	1 020	—	954	1 056	1 092	964	1 084	—	974	1 100	1 165
Tetraclorură de carbon	808	800	800	850	860	—	880	905	910	896	922	—	905	940	948
Alcool etilic	933	1 010	1 040	980	1 070	—	1 010	1 140	1 172	1 036	1 168	—	1 048	1 200	1 229

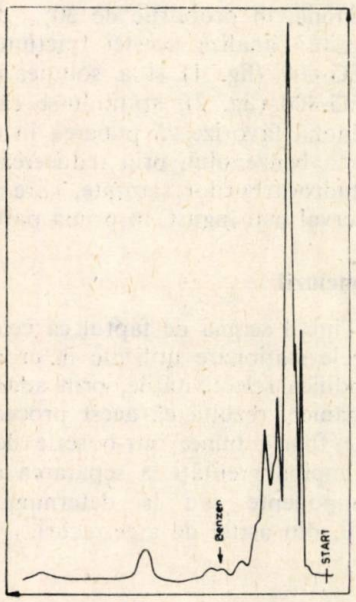


Fig. 1. Separarea cromatografică a hidrocarburilor aromatice dintr-o fracțiune petrolieră. Faza staționară: polietilenglicol-400.

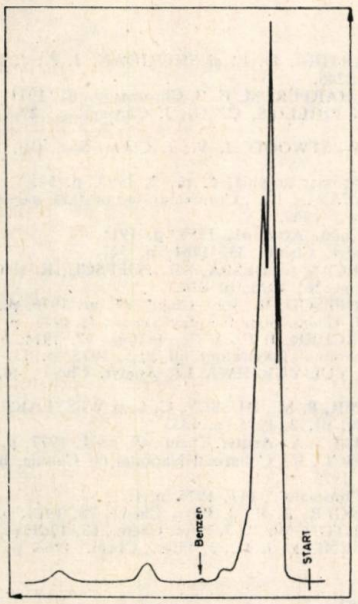


Fig. 2. Separarea cromatografică a hidrocarburilor aromatice dintr-o fracțiune petrolieră. Faza staționară: polietilenglicol-400 + 30% hidrochinonă.

Indicii de reținere au fost calculați în modul cunoscut [6, 7] și au fost utilizați pentru compararea valorilor obținute în cele două cazuri, în care s-a folosit PEG curat și PEG cu adaos de hidrochinonă. În tabelul 1, sînt prezentate valorile indicilor de reținere obținute pentru PEG-400, PEG-400 + 30% hidrochinonă și PEG-400 + 40% hidrochinonă.

Rezultate și discuții

Studiind datele expuse în tabelul 1, rezultă că adaosul de hidrochinonă modifică substanțial reținerea diverșilor componenți care parcurg coloana cromatografică. Hidrocarburile aromatice, alcoolii și cetonele sînt afectate puternic. Valorile indicelui de reținere pentru produsele clorurate sînt mai mari în cazul amestecului de faze decît în cazul PEG-400 pur, începînd cu concentrația de 6%.

Indicele de reținere este o valoare care se obține pentru fiecare component în raport cu o hidrocarbură saturată și, de aceea, este o valoare relativă. Reținerile relative ale hidrocarburilor sau ale celorlalte substanțe organice, față de o hidrocarbură saturată, sînt modificate substanțial, în funcție de procentul de fază staționară depusă pe suport. Hidrocarburile saturate însă, sînt și ele supuse unor interacțiuni destul de importante, ale căror caracteristici depind de faza staționară utilizată sau de complexantul adăugat. Ele se comportă ca și celelalte substanțe, efectul interacțiunilor fiind însă mai mic, datorită faptului că ele nu conțin atomi activi. Aceste interacțiuni se datoresc numai forțelor de dispersie. De aceea, foarte importantă pentru evaluarea reținerilor care au loc în coloana cromatografică este determinarea coeficienților de activitate la diluție infinită γ°, valori ce depind de proprietățile proprii ale solvatului și ale fazei staționare.

Coeficientul de activitate de diluție infinită constituie o cale pentru interpretarea deviațiilor de la idealitate, deviații care determină modificări de solubilitate ale diverselor soluții, schimbînd coeficienții de distribuție și volatilitățile relative ale acestora.

Tabelul 2

COEFICIENȚII DE ACTIVITATE LA DILUȚIE INFINITĂ γ°, DETERMINAȚI PENTRU POLIETILENGLICOL-400 (PEG-400) POLIETILENGLICOL-400 + 30% HIDROCHINONĂ (HC) ȘI POLIETILENGLICOL-400 + 40% HIDROCHINONĂ

Component	3%			6%			10%			15%			20%		
	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30%HC	PEG-400 + 40% HC	PEG-400	PEG-400 + 30% HC	PEG-400 + 40% HC
n-Hexan	6,67	6,92	7,32	7,72	10,78	—	8,22	11,36	13,04	8,68	12,69	—	9,41	13,44	15,26
n-Octan	8,31	9,14	9,78	11,67	15,84	—	14,02	20,24	21,50	14,93	22,38	—	15,70	24,04	26,51
Benzen	1,13	1,15	1,26	1,10	1,20	—	1,08	1,21	1,31	1,10	1,17	—	1,10	1,18	1,31
Toluen	1,46	1,65	1,81	1,46	1,72	—	1,48	1,75	1,86	1,49	1,75	—	1,49	1,76	1,87
1,3-Dimetilbutadienă	2,50	3,15	3,30	2,52	3,43	—	2,67	3,58	4,00	2,75	3,75	—	2,75	3,85	4,19
Acetonă	0,84	0,56	0,42	0,86	0,59	—	0,89	0,58	0,42	0,89	0,59	—	0,85	0,58	0,41
Metiletilcetonă	0,80	0,60	0,44	0,83	0,62	—	0,82	0,61	0,43	0,83	0,60	—	0,81	0,59	0,44
Tetraclorură de carbon	1,50	1,90	1,89	1,52	1,91	—	1,50	1,92	1,96	1,53	1,90	—	1,51	1,93	1,96
Alcool etilic	0,64	0,40	0,36	0,67	0,42	—	0,68	0,43	0,37	0,67	0,43	—	0,66	0,41	0,37

Determinări de coeficienți de activitate γ° au fost efectuate de numeroși autori [8—19], fie în scopuri teoretice, fie în scopuri pur practice, care vizau alegerea fazelor staționare pentru separarea unor amestecuri multicomponente, evaluarea diferențelor structurale ce există între diferiți compuși sau studii asupra fenomenelor de interfață, care afectează parametrii de reținere [8].

În acest studiu, s-au calculat coeficienții de activitate γ°, cu ajutorul unor relații cunoscute [20, 21], pentru componenții amintiți, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2.

Polietilenglicolul-400 este o substanță polară, care poate interacționa cu majoritatea compușilor organici. Interacțiunea sa cu hidrocarburile saturate este foarte redusă, aceasta avînd la bază numai forțe de dispersie. De aceea, coeficienții de activitate au valori mari și cresc odată cu creșterea cantității de fază staționară depusă pe suport, arătînd, prin aceasta, că abaterea de la idealitate crește odată cu creșterea cantității de fază staționară.

Adaosul de hidrochinonă are un efect pozitiv, în cazul substanțelor polare, valorile coeficientului de activitate scăzînd pentru alcooli și cetone, iar pentru celelalte clase, prezentînd creșteri mai mici pentru hidrocarburile aromatice și nesaturate, decît pentru hidrocarburile saturate. Este, deci, posibil ca între hidrochinonă și alcooli sau cetone să se formeze punți de hidrogen, care au o tărie mai mare decît cele formate între PEG-400 și aceleași substanțe. Acest lucru iese în evidență și mai mult, atunci cînd se lucrează cu o fază staționară cu conținut mare de hidrochinonă, lucru evidențiat, comparativ, prin valorile înscrise în tabelul 2.

Se poate presupune, de asemenea, că hidrochinona blochează grupările polare ale polietilenglicolului, iar acțiunea polarizantă este mai redusă pentru hidrocarburi și produse clorurate, fapt ce justifică creșterea valorilor γ° pentru aceste substanțe.

În vederea exemplificării celor arătate, s-a analizat o fracțiune petrolieră, utilizînd într-un caz PEG-400 curat, iar în celălalt caz, PEG-400 cu adaos de hidrochinonă, în proporție de 30%. În figurile 1 și 2 se prezintă analiza acestei fracțiuni, în cazul folosirii PEG-400 (fig. 1) și a soluției de hidrochinonă în PEG-400 (fig. 2), arătîndu-se că adaosul de hidrochinonă favorizează punerea în evidență și determinarea benzenului, prin reducerea timpului de eluare a hidrocarburilor saturate, care sînt grupate într-un interval mai îngust, în prima parte a cromatogramei.

Concluzii

Ținînd seama de faptul că celor mai multe dintre fazele staționare utilizate în cromatografie li se pot modifica selectivitățile, prin adaos de alte substanțe organice, rezultă că acest procedeu poate da rezultate foarte bune, într-o serie de cazuri, în care se întîmpină greutăți la separarea amestecurilor multicomponente sau la determinarea unor compuși utili, din astfel de amestecuri.

Bibliografie

1. TEWARY, Y. B., MARTIRE, D. E. și SHERIDAN, J. P., J. Phys. Chem., **74**, 1970, p. 2345.
2. CROWNE, C. W. P. și HARPER, M. F., J. Chromatog., **61**, 1971, p. 7.
3. MACZEC, A. O. S. și PHILLIPS, C.S.G., J. Chromatog., **29**, 1967, p. 15.
4. FARRELL, P. G. și WESTWOOD, J. V., J. Chem. Soc. **(B)**, 1970, p. 1518.
5. CASTELLS, R. C., Chromatographia, **6**, nr. 2, 1973, p. 57.
6. PIRINGER, O. și TĂTARU, E., „Cromatografia în fază gazoasă", Ed. tehnică, București, 1969.
7. KOVATR, E., Helv. Chim. Acta, **41**, 1958, p. 1915.
8. MARTIN, R. L., Analyt. Chem., **33**, 1961, p. 347.
9. MASSALSKY, T., FARCAȘ, I., DESPA, ST., POPESCU, R. și GRIGORIU, D., Rev. Chim. **26**, 1975, p. 818.
10. MASSALSKY, T. și POPESCU, R., Rev. Chim., **27**, nr. 1976, p. 292.
11. ASHWORTH, A. J., J. Chem. Soc. Faraday Trans., **I**, 1973, p. 459.
12. HUSSEY, C. L. și PARCHER, J. F., J. Chromatog., **92**, 1974, p. 47.
13. LOCKE, D. C., International Laboratory iul./aug., 1975, p. 13.
14. KUANG-PANG LI și YUE-YUE HWA LI, Analyt. Chem., **48**, nr. 4, 1976, p. 737.
15. PARKER, J. F., WEINER, P. M., HUSSEY, C. L. și WESTLAKE, N., J. Chem. Eng. Data, **20**, nr. 2, 1975, p. 145.
16. PESEK, J. J. și GRAHAM, J. A., Analyt. Chem., **49**, nr. 1, 1977, p. 133.
17. LITEANU, C. și POPESCU, R., Congresul Național de Chimie, București, 11—14 sept., 1978.
18. CASTELLS, R. C., J. Chromatog., **111**, 1976, p. 1.
19. LEUNG, Y. și EICHINGER, B. E., J. Phys. Chem., **78**, 1974, p. 60.
20. DESTY, D. H. și SWANTON, W. T., J. Phys. Chem., **65**, 1961, p. 766.
21. LANGER, S. H. și PURNELL, J. H., J. Phys., Chem., 1963, p. 263.

Intrat în redacție: 10.III.1982

ALECSANDRU PAVEL

Avarii ale camerelor de cocsare îndelung exploatate. IV

CZ.: 662.749

Se analizează fisurarea în corp, prin termooboseală oligociclică, a mantalei unei camere de cocsare, prezentîndu-se soluţia constructivă de remediere, aplicată practic. Se studiază şi se explică cauzele potenţiale şi mecanismul colapsului termomecanic al camerelor de cocsare, furnizîndu-se date privind exploatarea postcolaps în condiţii corespunzătoare de securitate tehnică.

The body fracturing due to oligocyclic thermo-fatigueness of a coking room jacket is analysed and the constructive solution, practically applied, for mending it, is presented. The potential causes and the mechanism of the coking rooms thermo-mechanic colapse are studied and explained and data are given regarding the post-colapse operating under safe technical conditions.

Анализируется растрескивание благодаря олигоциклической термоусталости обшивки камеры коксования. Предлагается эффективный способ ремонта, практического применения. Изучаются и объясняются потенциальные причины и механизм термомеханического обвала камер коксования и делаются предложения по эксплуатации после обвала в безопасных условиях.

Revizia efectuată în cadrul instalaţiei de cocsare a inclus următoarele operaţii: desizolarea completă a camerelor, examinarea cu lichide penetrante a zonelor preindicate, executarea măsurărilor geometrice pentru mantale şi încercarea de presiune hidraulică la $p_{inc} = 12$ bar*.

Cu ocazia încercării la presiune hidraulică, la camera de cocsare nr. 1 a fost constatată — la presiunea $p_{inc} = 7-8$ bar — existenţa, în materialul de bază al peretelui mantalei, a unei fisuri pătrunse, longitudinale (fig. 4), aflate în planul unei rupturi transversale a inelului aşa-zis de rigidizare (fig. 14). Fisura respectivă, avînd o lungime aparentă de circa 120 mm, era poziţionată pe virola *11*, traversînd sudurile de colţ (de haftuire) ale inelului-suport (de consolidare). De remarcat faptul că, de-a lungul timpului, astfel de avarii au mai apărut şi la alte camere de cocsare [5, 7] şi aparate tehnologice [8—17].

În situaţia ivită, camera de cocsare respectivă s-a scos temporar din exploatare şi s-a elaborat, aplicîndu-se ca atare, următorul program de lucru:

1) executarea de amenajări, în vederea efectuării lucrului cu foc deschis pe întreaga cameră nr. 1, în condiţiile exploatării camerei vecine nr. 2 (fig. 5);

2) montarea schelelor de intervenţie, mai întîi la nivelul virolei *11*, pentru constatări concludente, şi, mai apoi, la nivelurile indicate de atelierul mecanic şi de sectorul de control; dacă nu se putea face uz de „paraşută", asemenea schele se amenajau şi în interiorul camerei de cocsare nr. 1;

3) fotografierea zonei fisurate;

4) decuparea, cu flacără oxiacetilenică, a segmentului de inel transversal aflat în zona fisurii, pe o lungime circumferenţială de circa 1 200 mm; debitarea zonelor haftuite se va face astfel încît sudurile de colţ (de haftuire) bilaterale să păstreze o înălţime de 3—4 mm, faţă de suprafaţa exterioară a virolei; ulterior, sudurile respective se vor îndepărta, pînă la nivelul suprafeţei exterioare a mantalei, prin polizare (fig. 14);

5) examinarea minuţioasă nedistructivă a unei suprafeţe (exterioare şi interioare) de virolă, de circa 1 m², avînd în zona sa centrală chiar fisura, în scopul unei precizări cît mai complete a stării de defecte corespunzătoare; pentru aceasta, se vor efectua (minimal) sablarea şi frecarea cu peria metalică pînă la luciu metalic limpede, examinarea vizuală şi cu lupa, examinarea cu lichide penetrante şi, eventual, examinarea cu ultrasunete;

6) decuparea, din virola *11* a mantalei camerei de cocsare nr. 1, a unei carote (fig. 4), care să includă, în totalitatea sa, întreaga zonă cu defect (sau defecte);

* Iniţial, încercarea la presiune hidraulică s-a efectuat conform prevederilor din cartea recipientului. Ulterior, presiunea de încercare hidraulică a fost recalculată, conform prescripţiilor ISCIR C4—73 [v. restricţia (30)].

Nota a III-a a apărut în Rev. Chimie **34**, nr. 5, 1983, p. 454

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze—Ploieşti.

7) repararea virolei *11*, fie prin plantarea unui ştuţ $D_e \times s_1 = 323 \times 16$ mm, fără inel de consolidare, cu flanşă plată sudată şi blindflanşă (fig. 15), elementele racordului astfel format fiind executate din oţelul W.7362, fie prin practicarea unui petic de tablă din oţelul 16Mo5; datorită experienţei practice acumulate de-a lungul anilor, s-a preferat prima variantă de reparaţie, etanşarea sistemului flanşat asigurîndu-se cu inel (ring) oval din oţel moale (de tip X10CrNiTi 18 10), pe suprafeţe de etanşare de tip ŞI;

8) detensionarea zonei sudate, de îmbinare a ştuţului cu mantaua cilindrică, conform regimului de tratament termic menţionat în tabelul 17;

9) prelevarea din carota de la pct. 6 a unor probe, pentru efectuarea încercărilor mecanice şi a analizelor chimice, metalografice etc. care se impun;

10) prelevarea, din aceeaşi carotă, a probelor pentru efectuarea determinărilor de sudabilitate, în scopul elaborării tehnologiei de sudare, pentru efectuarea reparaţiei de la pct. 7.

Reparaţia camerei de cocsare nr. 1 s-a început şi s-a finalizat repede, înaintea obţinerii rezultatelor de la pct. 9, după care aparatul respectiv a fost repus în exploatare în regim supravegheat, conform unui program prestabilit.

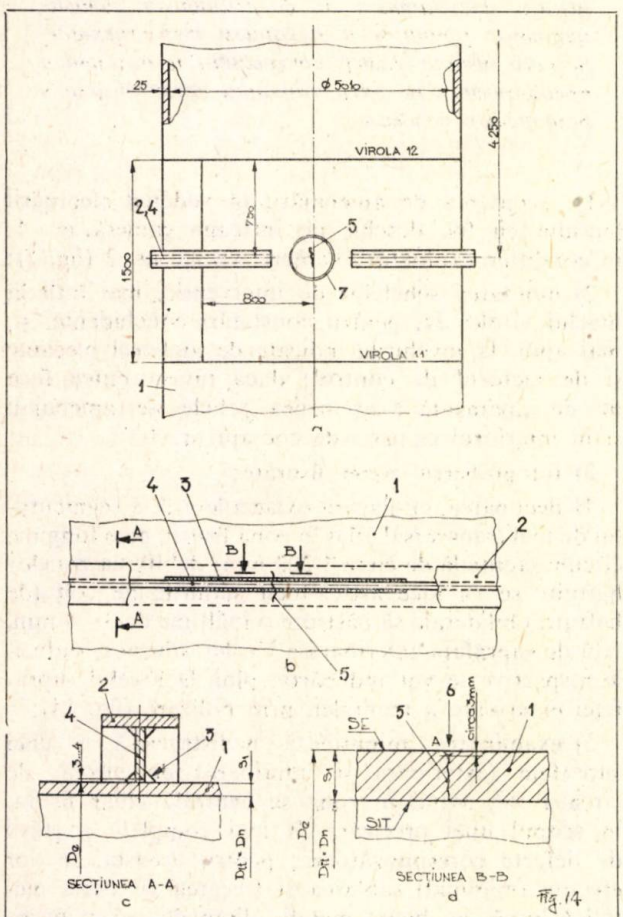


Fig. 14. Zona cu fisură longitudinală a mantalei camerei de cocsare nr. 1:
a, *b* — vedere (cu ruptură) laterală; *c*, *d* — secţiuni caracteristice; *1* — mantaua (virola) cilindrică; *2* — inelul transversal; *3* — sudurile de haftuire (de colţ); *4* — inima inelului transversal; *5* — fisura longitudinală, aflată în planul unei rupturi transversale a inelului *2*; *6* — amorsa fisurării; *7* — carota prelevată.

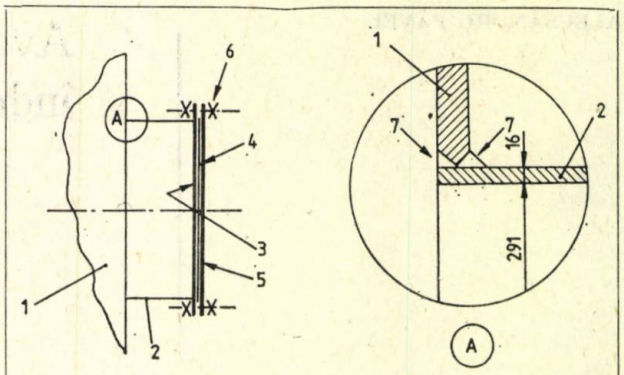


Fig. 15. Repararea mantalei camerei de cocsare nr. 1, prin plantarea sudată a unui racord flanşat:
1 — mantaua cilindrică (virola *11*); *2* — ştuţul $D_e \times s_1 = 323 \times 16$ mm; *3* — flanşa ştuţului; *4* — capacul (flanşă oarbă); *5* — garnitura de etanşare (inelul oval); *6* — şuruburile îmbinării flanşate; *7* — sudurile de îmbinare a ştuţului cu mantaua cilindrică.

Examinarea defectoscopică nedistructivă a carotei de la pct. 6 (fig. 4 şi 14) s-a efectuat în cadrul Laboratorului central al ISCIR-Bucureşti şi a implicat utilizarea radiaţiilor penetrante (roentgen), a ultrasunetelor şi a pulberilor magnetice fluorescente. Pentru aceasta, suprafaţa exterioară a carotei (fig. 4, a) a fost împărţită în careuri, marcate cu cifrele 1, 2, ···, 8, rezultînd (fig. 16):

a) careul (2, 3, 6, 7) include o fisură străpunsă cu lungimea de circa 150 mm, pe suprafaţa exterioară, şi de circa 121 mm, pe suprafaţa interioară (fig. 4, b);

b) perpendicular pe careul respectiv şi, deci, pe fisura de la pct. *a*, există alte două fisuri, cvasiparalele şi superficiale, cu lungimea de circa 82 mm şi, respectiv, circa 90 mm, distanţate una de alta, la aproximativ 50 mm;

c) fisura superficială, cu lungimea de circa 90 mm, prezintă întreruperi.

În figura 17, se prezintă, în secţiune, fisura longitudinală străpunsă, aşa cum a fost evidenţiată în urma decupării zonei centrale a carotei şi a ruperii complete a acesteia, prin îndoire. După cum se constată, fisura respectivă are aspectul unei ruperi prin oboseală şi a fost iniţiată la suprafaţa exterioară (*SE*) cu sudură de haftuire, în punctul *A*, amorsa respectivă, de forma unei excavaţii cu adîncimea de circa 3 mm, aflîndu-se la graniţa dintre o sudură de haftuire şi materialul de bază al peretelui (fig. 14, *d*).

Se presupune următorul model fizic al fisurării mantalei camerei de cocsare:

a) ca rezultat al celor consemnate anterior, inelul transversal al virolei *11* a afectat — în timp — o serie de rupturi transversale (tabelul 16), consecutive sau neconsecutive (simultane), dar, în orice caz,

Tabelul 17
DETENSIONAREA TERMICĂ A RACORDULUI PLANTAT PE CAMERA DE COCSARE NR. 1

Viteza de încălzire, °C/h	Temperatura de detensionare, °C	Durata detensionării, h	Viteza de răcire, °C/h
100	600—650	2—3	100

manifestate violent, atît în porțiunile haftuite, cît și în porțiunile nehaftuite;

b) una dintre rupturile respective (probabil una dintre primele rupturi), manifestîndu-se violent (cu efecte de plesnire inelară), a traversat complet una dintre cele două suduri de haftuire bilaterală și s-a propagat în metalul de bază al peretelui mantalei, pe o adîncime de circa 3 mm, constituind astfel amorsa fisurării ulterioare;

c) ca urmare a presurizării interioare discontinue cu efect termic nestaționar, respectiv cu solicitare termică variabilă cu număr redus de cicluri (termice), zona cea mai solicitată a peretelui mantalei a fost cea aflată de partea suprafeței exterioare (cu diametrul $D_e = D_{it} + 2s_1$, fig. 18), adică zona care includea amorsa de fisurare *A* (fig. 14 și 17);

d) în condițiile punctului precedent, solicitarea termomecanică variabilă, cu număr redus de cicluri, a camerei de cocsare, a generat fisurarea prin oboseală termică a peretelui mantalei, fisura corespunzătoare dezvoltîndu-se, în timp, dinspre exterior (din amorsa *A*, fig. 14 și 17) înspre interior, în ritmul extinderii articulației plastice formate (fig. 18, d);

e) după cîte se pare, dezvoltarea și, deci, propagarea fisurii, care a dus la avarierea camerei, au fost favorizate de structura materialului de bază.

Așadar, fisurarea—crăparea virolei *11* a mantalei camerei au apărut și evoluat ca urmare a obosirii materialului de bază prin solicitări variabile, termice și mecanice, cu număr redus de cicluri (oligociclice). În regiunea crăpăturii, I.C.E.M.-București a constatat o mare varietate de microstructuri, printre care cele intens afectate de ciclul termic al sudurilor, acestea resimțindu-se sub forma unor importante modificări ale caracteristicilor mecanice ale metalului de bază și, de asemenea, prin generarea unor puternice eforturi unitare (tensiuni mecanice) reziduale (interne).

Concluzia conform căreia amorsa fisurii ar fi constituit-o un defect de sudură, care a coincis cu un intrînd în peretele mantalei (virolei), generat de coroziune, pe suprafața exterioară a peretelui respectiv, nu poate fi acceptată, nefiind fundamentată ca atare.

Burdușirea locală inelar neuniformă și axial nesimetrică a camerelor de cocsare, respectiv manifestarea lentă, în timp, a așa-numitului „efect multiplu de butoi" al mantalei cilindrice a acelorași aparate tehnologice, în special în treimea inferioară (fig. 10, 11 și 19), nu este un fenomen nou, fiind deja semnalată și examinată în cîteva studii și articole de specialitate [5, 7, 18, 19]. Inițial (prin anii '70), unii specialiști au acceptat — fără explicație cauzală — iminența formării, în timp, a unor burdușiri locale, sub formă de cute, nu prea mari, însă, au presupus, totodată, că extinderea și amplificarea acestora trebuie să înceteze, la atingerea de către mantaua cilindrică a stării de echilibru. Practic, Sergheev și colab. [19] au constatat, însă, că distorsiunile de formă care, la un anumit moment, aveau o înălțime (săgeată) de numai 20—30 mm, după un an și trei

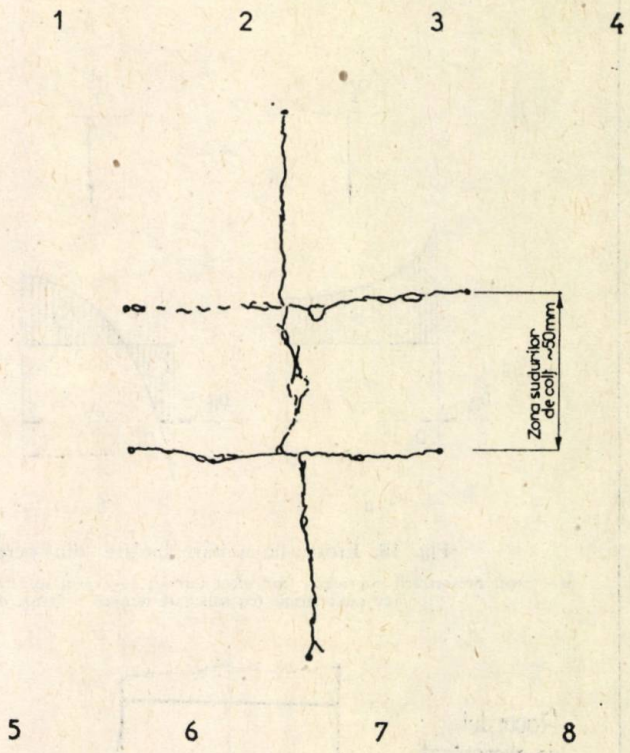


Fig. 16. Harta fisurilor identificate pe suprafața exterioară a carotei prelevate din virola *11* a camerei de cocsare nr. 1.

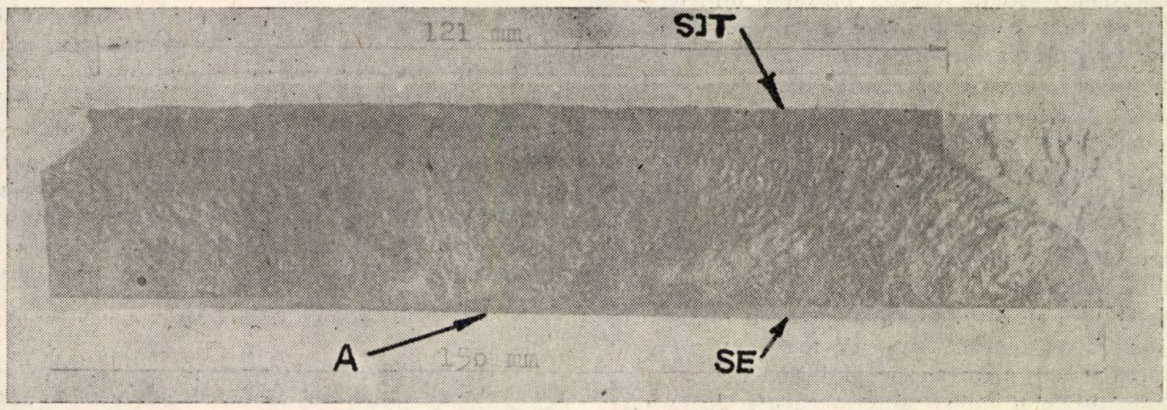


Fig. 17. Aspectul suprafeței de rupere a fisurii longitudinale:
SE — suprafața exterioară a mantalei; *SIT* — suprafața interioară tehnologică a mantalei; *A* — amorsa de rupere (amorsa fisurării).

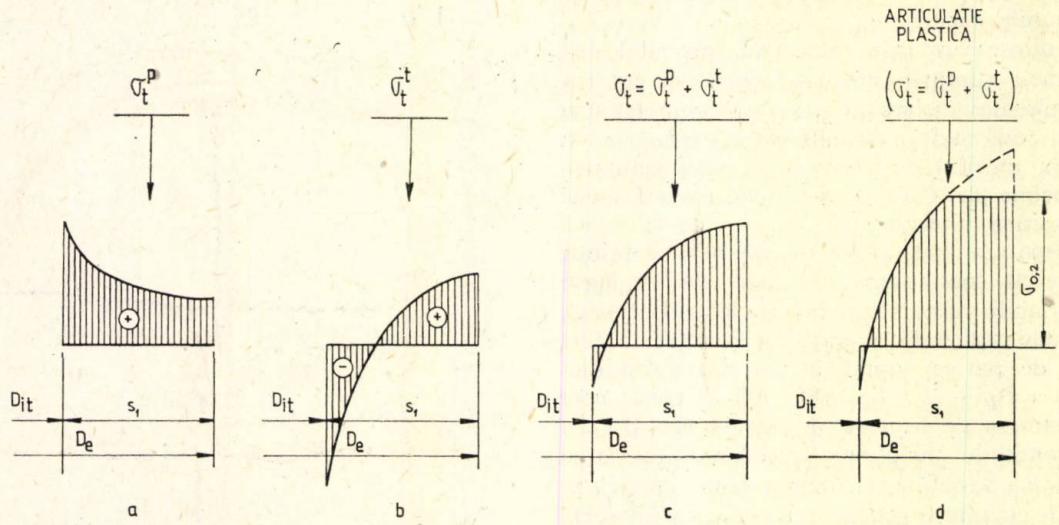


Fig. 18. Eforturile unitare inelare din peretele mantalei cilindrice a camerelor de cocsare:

a — cazul presurizării interioare, fără efect termic; *b* — cazul solicitării termice, fără presurizare interioară; *c* — cazul presurizării interioare, cu efect termic (cu solicitare termică inelară); *d* — idem, în condițiile formării articulației plastice.

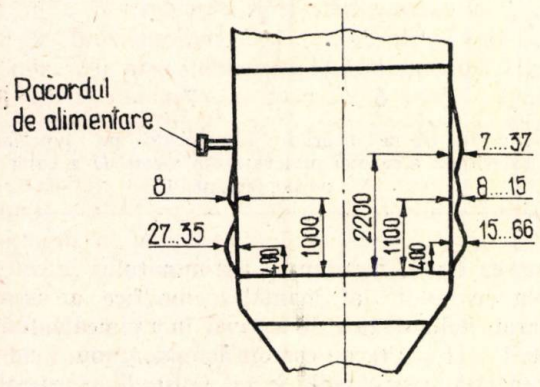


Fig. 19. Distorsionarea termomecanică, în timp, a virolelor inferioare ale camerelor de cocsare sovietice [19].

luni, căpătaseră o înălțime (săgeată) de ordinul a 50—70 mm.

Așa cum se cunoaște din literatura fundamentală de specialitate [3, 18, 20 etc.], în principal, burdușirea camerelor de cocsare este rezultatul *pierderii de stabilitate termomecanostatică, în condiții de fluaj*, a mantalei cilindrice, care este solicitată prin acțiuni de *compresiune* (sarcini masice, presiune unilaterală și sarcini de contur corespunzătoare, momente încovoietoare, cîmpuri termice neuniforme, respectiv, dilatații neuniforme și / sau împiedicate etc.). Rezolvarea matematică exactă a problemei astfel enunțate este extrem de dificilă, și nu s-a reușit pînă în prezent. Abordarea aproximativă clasică, cu precizie de soluționare mediocră (eroare circa 30%), care implică 19 ecuații, ce consideră tot atîția factori determinanți, este deosebit de complicată și inaplicabilă la studiul colapsului camerelor de cocsare, datorită specificului condițiilor de exploatare și, deci, al implicării unor *factori suplimentari* ce afectează nemijlocit chiar mecanismul pierderii de stabilitate.

În contextul celor expuse anterior, aceștia din urmă factori sînt cel puțin următorii: neuniformitatea cîmpului termic al mantalei metalice, care prezintă notabile și frecvente discontinuități de intensitate; ciclitatea funcționării camerelor de cocsare și durata (viteza) de încălzire a acestora; dilativitatea liniară mare a cocsului de petrol; natura, starea de purificare, viteza și direcția deplasării mediului tehnologic lichid în camera de cocsare; presiunea tehnologică interioară; starea și aspectul umpluturii, în timpul procesului tehnologic de cocsare; starea și parametrii mediilor de lucru auxiliare; viteza de răcire a cocsului, în camera de cocsare; acțiunea termică, termomecanică, termochimică și hidrodinamică a jeturilor de dislocare a cocsului, cu presiune ridicată, asupra peretelui metalic al mantalei; manifestarea unor procese de coroziune neuniformă * etc.

Din cele expuse anterior, se știe că, în faza „încărcării" camerelor de cocsare cu mediu tehnologic lichid, cu temperatura de 475—500°C, în mantaua cilindrică apare un cîmp termic neuniform (fig. 6), temperatura unor porțiuni mici, locale, ale peretelui metalic, dispuse opus față de racordul de alimentare și, de asemenea, în zonele canalizărilor (ca efecte) de perete, crescînd mai intens. Evident, în astfel de condiții, porțiunile respective tind să se dilate în plus, iar cele care le înconjoară, fiind mai reci și cu mult mai extinse, nu îngăduie o corespunzătoare dilatare *liberă*. Ca rezultat, în primele porțiuni, mai fierbinți, apar eforturi unitare normale de *compresiune*, generatoare de pierdere locală de stabilitate, la atingerea unor *valori critice* Δt_{cr} ale diferențelor de temperatură [3, 20, 21]. Datorită fluajului, căruia îi corespund deformații ireversibile, reziduale, un asemenea efect se *amplifică* în timp, distorsiunile locale cumulîndu-se, ceea ce, de altfel, s-a putut constata, practic, în zonele tuturor virolelor cu vîrfuri de temperetaură [19].

* După 60 000—70 000 ore de serviciu, în MB și în ZIT, la unele camere de cocsare au apărut șanțuri, adînci de 2—3 mm, în lungul sudurilor meridiane ale fundului tronconic, probabil ca efect al acțiunii combinate a hidrojeturilor (eroziune) și coroziuni locale chimice.

Într-o măsură semnificativă, poate chiar determinantă, riscul colapsului termomecanic al peretelui camerelor de cocsare este dependent de neidentitatea dilativităţilor liniare (coeficienţilor de dilatare liniară) ale cocsului de petrol şi oţelurilor utilizate *. Analiza curbelor redate în figura 20 demonstrează că, întotdeauna, dilativitatea liniară a cocsului de petrol o depăşeşte sensibil (de 1,6—2,5 ori) pe cea a oţelurilor reprezentative, fiind maximă pentru cocsul aciform, în direcţie transversală şi crescînd mult (cu 60—70%), la încălzire, pînă la temperatura de circa 500°C. Întrucît, pe măsura formării în straturi a masivului de cocs, temperatura acestuia creşte, treptat, pe seama cedării căldurii de la mediul tehnologic lichid, care continuă să-l străbată, survine un *gradient al creşterilor volumice*, ca efect al neidentităţii valorilor α pentru cocs şi metal, ceea ce generează solicitări suplimentare radiale în mantaua cilindrică. Evident, aceste solicitări vor fi maxime, în zonele masivului de cocs cu rigiditate suficientă, rezistenţă mecanică proprie bună şi, deci, temperatură corespunzător de ridicată, respectiv supraîncălzire locală puternică, adică, în treimea de manta mijlocie (la partea sa inferioară) şi, de asemenea, în treimea inferioară, mai cu seamă în zona inelară, care include racordul de alimentare, ceea ce se corelează bine cu unele dintre rezultatele prezentate în figurile 11 şi 19. Se va remarca, în mod aparte, că, spre deosebire de regimul tehnologic al cocsării obişnuite, în regimul tehnologic corespunzător obţinerii cocsului aciform, camerele de cocsare sînt cu mult mai puternic solicitate radial, datorită gradientului creşterilor volumice, ceea ce le accelerează burdușirea locală şi manifestarea efectelor de butoi, facilitînd colapsul termomecanic.

Atîta vreme cît mantaua camerelor de cocsare nu prezintă distorsiuni de formă geometrică, ca efecte ale termocolapsului, presiunea interioară are o acţiune *restabilizatoare*, fundamentată şi explicată în lucrarea [3], generînd, în manta, eforturi unitare de întindere şi diminuînd, astfel, eforturile unitare termice, locale, de compresiune. După amorsarea termocolapsului, însă, presiunea interioară are o acţiune *defavorizantă*, facilitînd dezvoltarea de eforturi unitare suplimentare bidirecţionale, în toate porţiunile deja burdușite, lungind ondulaţiile (cutele) în direcţie circumferenţială şi desăvîrşind, deci, gofrarea locală în arc sau inelară **.

Se pare că starea mediului tehnologic şi, respectiv, a cocsului din cameră, în diferite etape ale ciclului de fabricaţie (fig. 2), are o influenţă deosebită asupra deformaţiei camerelor de cocsare. Urmărind experimental abaterea de la verticalitatea a axei domului (fig. 1), Sergheev şi colab. [19] au constatat că aceasta este de 150—170 mm, la finele reacţiei tehnologice (fazele 4 şi 5 în fig. 2), de 200—250 mm, după

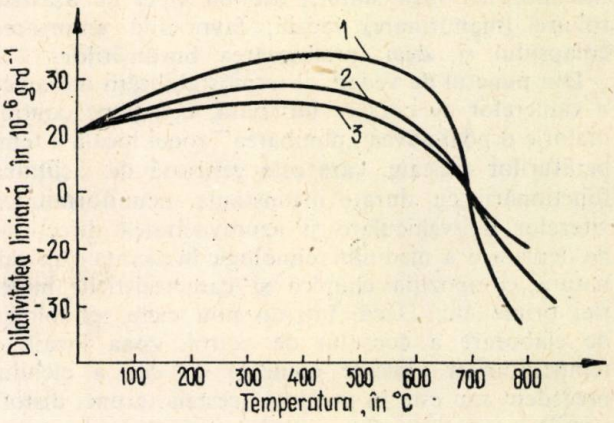


Fig. 20. Dependenţa de temperatură a dilativităţii liniare a cocsului de petrol:
1 — cocsul aciform, perpendicular pe fibraj (transversal); *2* — cocsul obişnuit; *3* — cocsul aciform, paralel cu fibrajul (longitudinal).

stripare-răcire (fazele 6 şi 7 în fig. 2) şi numai de 100—120 mm, după tăierea şi evacuarea cocsului (faza 8 în fig. 2), de fiecare dată, materializîndu-se în direcţia termocolapsului peretelui mantalei cilindrice. Aşadar, abaterea respectivă se manifestă odată cu formarea primelor burdușiri, fiind însoţită (conform preceptului constanţei de volum, a materialului peretelui metalic) de micşorarea unilaterală a înălţimii camerelor de cocsare. În condiţiile extinderii termocolapsului, abaterea, în discuţie, se amplifică şi devine maximă, după răcirea cocsului în cameră (sfîrşitul fazei 7, în fig. 2), cînd contracţiile termice ale metalului (mai mici) şi ale cocsului (mai mari) — fiind extremale — agravează intensitatea burdușirii. După tăierea hidraulică şi evacuarea cocsului, evident, eforturile unitare locale de compresiune, din manta, condiţionate de dilativitatea liniară a cocsului elaborat, dispar complet şi, într-o mare măsură, axa camerei de cocsare revine spre poziţia sa iniţială, abaterea domului şi amplitudinea (înălţimea, săgeata) ondulaţiilor locale micşorîndu-se, în mod corespunzător. De aici, rezultă că cinematica domului camerelor de cocsare poate constitui un preţios *criteriu practic* privind comportarea, în exploatare a mantalei cilindrice, impunîndu-se urmărirea sa permanentă, cel puţin în două planuri verticale, reciproc perpendiculare, prin indicare-înregistrare, plantare de repere-martor, vizare periodică cu instrumente telemetrice etc.

În procesul dislocării şi evacuării hidraulice a cocsului format în camere, jeturile lichide de înaltă presiune vor desprinde zonal, mai uşor şi mai repede, cocsul mai puţin rezistent, spălînd violent anumite porţiuni din peretele metalic al mantalei şi răcindu-le brutal. Simultan, zonele cu cocs mai rezistent, din punctul de vedere mecanic, vor continua, un timp determinat, să protejeze restul peretelui metalic faţă de acţiunea directă a jeturilor de apă rece. Ca urmare, în mantaua camerelor de cocsare apar zone locale puternic solicitate, suplimentar, la compresiune şocantă, ceea ce implică accentuarea fenomenului de colaps zonal. În plus, *acţiunea dinamică directă* a jeturilor de lichid foarte puternice, în porţiunile elasto-

* Pentru oţelurile de tip 16Mo3 şi temperaturi ale metalului de 20—100 şi 20—600°C, dilativitatea liniară este $\alpha = 12{,}5 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1} şi, respectiv, $\alpha = 14{,}7 \cdot 10^{-6}$ grd^{-1}.

** Mecanismul gofrării locale, ca efect preponderent al presiunii interioare, aşa cum este explicat în lucrarea [19], nu se regăseşte şi nu se poate regăsi în practică, în condiţiile camerelor exploatate în instalaţiile tehnologice existente de cocsare întîrziată.

mecanostatic încă stabile, are un efect de așa-zisă roluire (mandrinare) locală, favorizînd amorsarea colapsului și, deci, preformarea burdușirilor.

Din punctul de vedere al termostabilității mecanice a camerelor de cocsare întîrziată, o acțiune contradictorie o poate avea „plimbarea" zonei locale a temperaturilor ridicate, care este generată de ciclitatea funcționării cu durate inconstante, neuniformitatea vitezelor de vehiculare și neunivocitatea direcțiilor de deplasare a mediului tehnologic în incinta camerei, natura, compoziția chimică și caracteristicile materiei prime etc. Dacă, într-un nou ciclu tehnologic de elaborare a cocsului de petrol, zona locală a temperaturilor ridicate coincide cu cea a ciclului precedent sau este în preajma acesteia, atunci distorsiunile termomecanice anterioare se vor *accentua*, ca extindere și amplitudine (înălțime, săgeată). Altfel, distorsiunile respective se *atenuează*, micșorîndu-și dimensiunile, ca efect al unor solicitări suplimentare locale de întindere, ceea ce se poate constata practic în condițiile unor măsurări dimensionale de durată corespunzătoare.

Conform unor opinii recente [19], practic încă neverificate la noi în țară, chiar și prezența unor procese de coroziune poate facilita termocolapsul local al camerelor de cocsare.

Studiile și calculele aproximative, efectuate recent de Sergheev și colab. [19], au demonstrat că, pentru camerele de cocsare compromise din motive de stabilitate și exploatate în continuare în instalațiile de cocsare întîrziată din Uniunea Sovietică, săgeata * (amplitudinea, înălțimea) burdușirilor, corespunzătoare precolapsului termomecanic, nu trebuie să fie mai mare decît triplul grosimii peretelui mantalei, respectiv, decît cel mult (80—90 mm) $\pm$ 15 mm, cerințele securității tehnice impunînd, totodată, un regim tehnologic atent supravegheat, dublat de controlul sistematic al parametrilor de stare. Cu toate acestea, se atrage atenția că, într-o conjunctură neprielnică (acțiune seismică, undă de șoc în frontul unei explozii, efect de rezonanță, alte șocuri etc.), *cedarea* camerelor de cocsare prin colaps termomecanostatic sau termomecanodinamic poate interveni intempestiv și brusc. Ca atare, exploatarea fără riscuri tehnice a camerelor de cocsare impune, în primul rînd, acționarea asupra sursei cauzale principale a formării distorsiunilor locale, adică atenuarea neuniformităților cîmpului termic propriu al corpului (mantalei) aparatelor tehnologice date. În scopul fundamentării unei baze de calcul, aplicabile în practica industrială, se mai impune, de asemenea, materializarea unui corespunzător program național de investigare și urmărire experimentală.

* Față de generatoarea de referință.

Notații noi

σ_t este efortul unitar inelar rezultant, din peretele mantalei cilindrice, N/mm²;

σ_t^p — efortul unitar inelar mecanic, din peretele mantalei cilindrice, corespunzător efectelor generate de presurizarea interioară, N/mm²;

σ_t^t — efortul unitar inelar termic, din peretele mantalei cilindrice, corespunzător efectelor generate de stările funcționale cu $t_i > t_e$, N/mm²;

t_i, t_e — temperaturile suprafețelor interioară și exterioară ale peretelui metalic al mantalei cilindrice a camerelor de cocsare, °C.

Bibliografie

7. * * * Two Experts Look at Coke-drum Fractures, Oil Gas J., 23, 1971, aug. p. 109.
8. BOMBARA, G., CAVALLINI, M., Brit. Corros. J., **12**, nr. 4, 1977, p. 241—242.
9. BOYLE, J. T., Mech. Res. Commun., 5, nr. 6, 1978, p. 331.
10. BURGHARD, H. C., PICKETT, A. G., Sec. Int. Conf. Pressure Vessel Technol., San Antonio, Texas, U.S.A., Oct. 1—4, 1973, Part I — Design and Analysis, New York, ASME, 1973, p. 581.
11. EATON, N. F. și colab., Adv. Res. Strength Fract. Mater., Waterloo, 1977, **1**, New York e.a., 1978, p. 751.
12. GÜNTHER, T., Chem. Ing. Techn., **42**, nr. 11, 1970, p. 774.
13. HARRISON, R. P., MILNE, I., Fract. Mech. Eng. Pract. Pap. Annu. Conf. Stress Anal. Group Inst. Phys., Sheffield, 1976, London, 1977, p. 69.
14. SANDER, O., Techn. Überwachung (TÜ), **10**, 1969, p. 350.
15. SCHMITT-THOMAS, K. G., Maschinenschaden, **42**, nr. 1, 1969, p. 15.
16. SPLITTGERBER, E., Maschinenschaden, **41**, nr. 4, 1968, p. 135.
17. STOKLOSSA, K. H., Techn. Überwachung (TÜ), 1973, nr. 3 și 4.
18. PAVEL, A., Construcții, 3, 1977, p. 44.
19. SERGHEEV, G. A. și colab., Ekspluatația, modernizația i remont oborudovania v neftepererabatîvaiuşcei i neftihimiceskoi promîşlennosti, 9, 1979, p. 6.
20. GRIGOLIUK, E. I., KABANOV, V. V., Ustoicivost obolocek. Moskva, Nauka, 1978, p. 213.
21. PAVEL, A., Termomecanica aparatelor de reacție petrochimice. București, OID-ISCIR, 1981 BIT ISCIR, 1982, nr. 2, p. 7; nr. 3, p. 9 și nr. 7, p. 7.

Intrat în redacție: 13.I.1982

STANDARDE APROBATE ÎN PERIOADA 01—28 FEBRUARIE 1983

Indice alfa-numeric	STAS	Denumirea standardului de stat	Data intrării în vigoare	Înlocuiește STAS:
		L. — INDUSTRIA CHIMICĂ		
L 16	918—83	Hipoclorit de sodiu. Soluție	83—09—01	918—73
L 23	3509—83	Lacuri și vopsele. Vopsele pe bază de ulei. Vopsea kaki 1003	83—09—01	3509—73
L 43	11964—83	Furtunuri din cauciuc pentru absorbirea lichidelor alimentare	83—09—01	—
L 46	11965—83	Anvelope de cauciuc. Determinarea-rigidității statice radiale și a razei statice	83—09—01	—
L 52	6641—83	Policrorură de vinil tip S	83—09—01	6641—76

ILIE MUJA
DUMITRU GOIDEA
DORU POPESCU
RADU RUSSU
GEORGE DAN POPA

Metanolul — intermediar în obținerea de componenți octanici și carburanți sintetici

Criza mondială de octani a relansat ideea utilizării alcoolului metilic drept carburant. Metanolul obținut din cărbune a devenit principalul candidat pentru suplimentarea și, eventual, înlocuirea benzinei convenționale. În prezent, sînt cunoscute următoarele căi principale de suplimentare a benzinei auto din metanol:

— amestecuri de benzină-metanol;

— transformarea alcoolului metilic prin reacția de adiție la unele olefine bazice în metilterțiarbutileter (MTBE) și metilterțiaramileter (TAME) ce sînt componente înalt octanice pentru benzina auto;

— transformarea chimică a alcoolului metilic în hidrocarburi parafinice, olefinice și aromatice (benzină sintetică).

În lucrare sînt tratate unele aspecte referitoare la căile principale, de suplimentare a benzinei auto din metanol.

Amestecurile de benzină—metanol și benzină — MTBE

În urma investigațiilor întreprinse de țările care dispun de rezerve de cărbuni și care dețin tehnologia fabricării pe această cale, a alcoolului metilic în cantități mari, s-a ajuns la concluzia că, în perspectivă, benzina nu poate fi substituită, ci numai suplimentată de alcoolul metilic. Amestecurile de metanol—benzină ar putea constitui un mijloc de a introduce metanolul în rezervoarele actualelor automobile.

O altă cale importantă de a suplimenta producția de benzine auto este MTBE, component înalt-octanic care a fost lansat în urmă cu zece ani ca o simplă curiozitate, limitată la două instalații în Europa [1, 2]. În momentul de față, fabricarea acestui eter a devenit o nouă ramură a industriei petrochimice. De exemplu, numai în S.U.A., la sfîrșitul anului 1981, au fost obținute circa 900 000 t/an MTBE și se estimează realizarea în această țară a circa 2 mil. în 1985 și 3 mil. t în 1990 [3].

Limitarea conținutului de compuși organo-metalici în benzinele auto, care s-au dovedit a fi foarte toxici, și cererea tot mai mare de hidrocarburi aromatice au dat puls producției de MTBE.

Dr. chim. ILIE MUJA, dr. ing. DUMITRU GOIDEA, ing. DORU POPESCU, dr. chim. RADU RUSSU și ing. GEORGE DAN POPA, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării-Ploiești.

Dintre cele două alternative: metanol în benzină și MTBE în benzină, rafinăriile au preferat-o pe ultima, cu toate că prima a fost cercetată mai mult și pare a fi mai ieftină. În cele ce urmează vor fi prezentate aspectele pozitive și negative ale introducerii acestor componenți octanici în benzina ce va alimenta actualele automobile.

1. *Calități antidetonante*

În tabelul 1 sînt prezentate cifrele octanice cercetare (COR) și motor (COM) ale unor alcooli și terțiaralchileteri, în comparație cu ale benzinei. Calitățile înalt-octanice ale MTBE au determinat compania Sun Oil să evalueze, în urmă cu două decenii, posibilitățile de fabricare și de comercializare a acestui eter [4].

Tabelul 1

CALITĂȚILE OCTANICE ALE UNOR ALCOOLI ȘI TERȚIAR-ALCHILETERI

Componentul	COR	COM	$\frac{1}{2}$ (COR + COM)
Benzină	90—92	80—81	85—86,5
Metanol	112	90	101
Etanol	106	95	100,5
t-Butanol	108	98	103
MTBE	117	101	109
ETBE	118	105	111,5
TAME	112	99	105,5

Metanolul prezintă, de asemenea, un nivel octanic ridicat, dar pînă în prezent nu a fost introdus decît în rezervoarele automobilelor de cursă [5]. Etanolul, în amestec cu benzina, nu ridică problemele tehnice pe care le creează metanolul.

Brazilia a trecut deja la un carburant ce conține 20% etanol în benzină, denumit gasohol [6], iar S.U.A. și Filipinele au elaborat programe de suplimentare a benzinei cu etanol.

t-Butilalcoolul (TBA) este, de asemenea, introdus în benzină, fără implicații asupra funcționării motorului. Olanda, introduce integral în benzină TBA rezultat din procedeul oxiran de fabricare a propilenoxidului [7].

În figurile 1 și 2 se prezintă efectul adăugării de MTBE în trei benzine comerciale asupra cifrelor

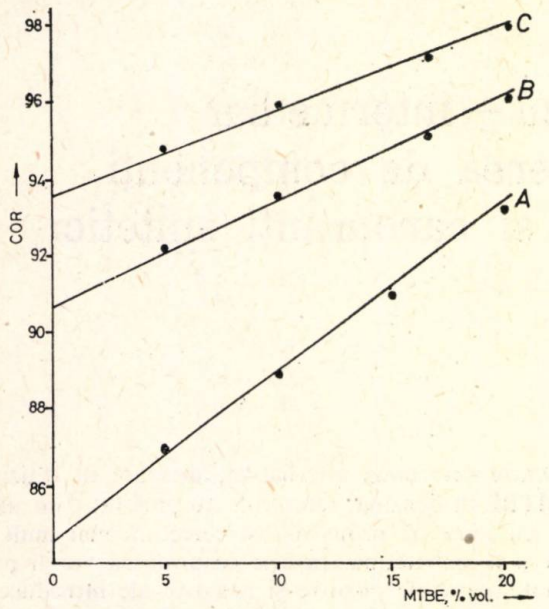


Fig. 1. Influența adaosului de MTBE în benzine, asupra cifrei octanice cercetare (COR).

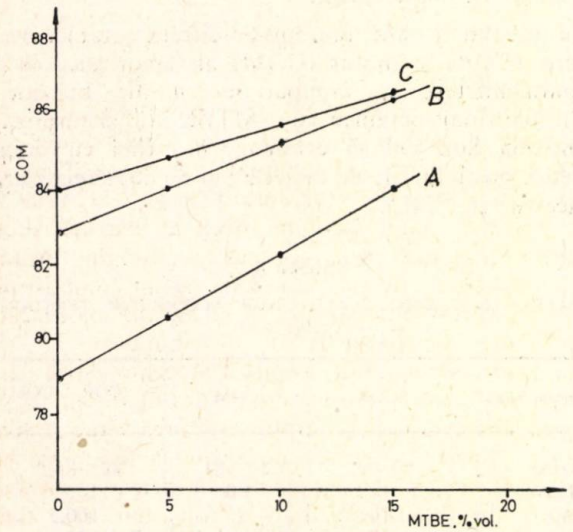


Fig. 2. Influența adaosului de MTBE în benzine asupra cifrei octanice motor.

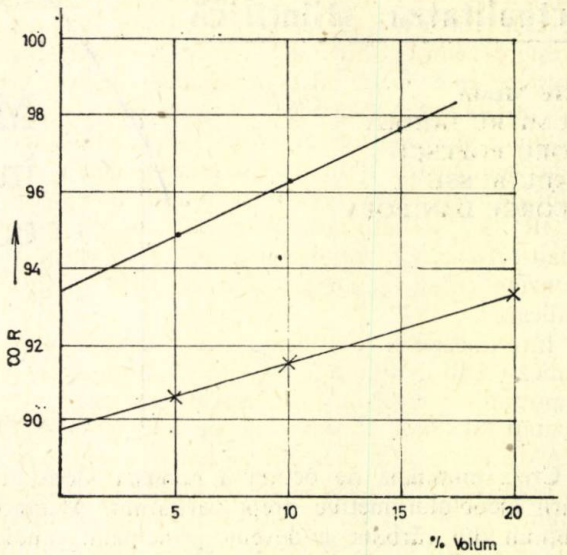


Fig. 3. Influența adaosului MeOH și TAME în benzină asupra cifrei octanice COR:
——●—— MeOH; ——×—— TAME.

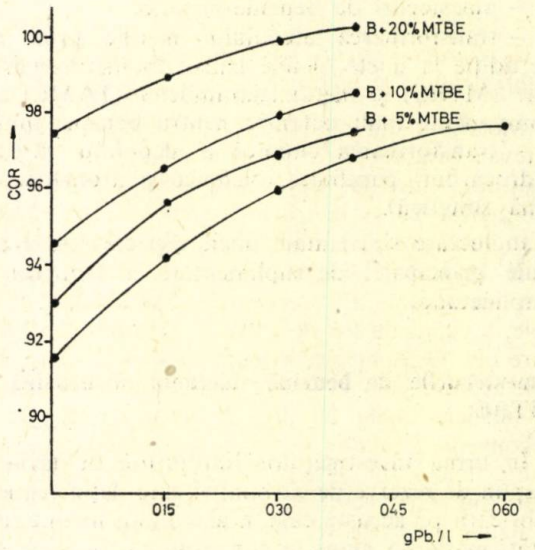


Fig. 4. Susceptibilitatea la plumb a amestecurilor de benzină — MTBE.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE UNOR ALCOOLI ȘI TERȚIARALCHILETERI ASIMETRICI

Caracteristici fizico-chimice	Metanol	TBA	MTBE	TAME	Benzină
Formula chimică	CH_3OH	C_4H_9OH	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$	$C_5-9H_{14,8}$
Masa moleculară	32	74	88,15	100,15	98
Densitate (d_{20}^4)	0,795	0,791	0,74	0,745	0,75
Temperatura de fierbere, °C	65		55,3	71	30—200
Căldura latentă de vaporizare, kcal·kg^{-1}	265	130	81	84	80
Putere calorică, kcal·kg^{-1}	4650	7800	8395	8608	10200—10500
Raport carburant/aer (A/C)	6,47	11,3	11,76	11,9	14,9
Raport masic H/C	0,34	0,19	0,2	0,19	0,18
Presiune de vapori Reid, bari	0,31	0,14	0,57	0,22	0,65
Solubilitate în H_2O, %	∞	∞	4	2,5	—
Formare azeotrop cu C_4-C_5	da	da	—	—	—

octanice COR și COM [8]. Din aceste reprezentări se constată o creștere liniară a cifrelor octanice cu creșterea concentrației de eter în benzină. Această creștere este, însă, mai pronunțată pentru COR. Se observă, de asemenea, o descreștere a cifrelor octanice de amestec cu creșterea cifrei octanice a benzinei de bază. În figura 3 se prezintă efectul adaosului de metanol și TAME la două benzine care au COR 93,7 și, respectiv, 89,1. Se constată calitatea înalt-octanică a metanolului, chiar în cazul unei benzine cu o valoare a COR de bază destul de ridicată.

Introducerea a 10% metanol la o benzină premium ridică COR cu 4 unități și COM cu 2 unități, ceea ce reprezintă o cifră octanică de amestec egală cu 130 unități [8]. Spre deosebire de metanol și de MTBE, TAME are o cifră octanică de amestec mai mică [9].

Figurile 4—5 redau susceptibilitatea la tetraetil de plumb (TEP) a amestecurilor de benzină-metanol-MTBE. COR crește cu cantitatea de TEP introdusă, creșterea fiind mai pronunțată pentru cantități mai mici de plumb. Se observă, de asemenea, că susceptibilitatea la plumb a metanolului în benzină este mai bună decît cea a MTBE.

2. *Caracteristicile fizico-chimice ale unor componenți octanici și ale benzinei auto*

Metanolul diferă marcant de benzina clasică prin cîteva caracteristici fizico-chimice de importanță majoră pentru utilizarea lui drept carburant auto. Comparat cu o benzină convențională (tabelul 2), metanolul are numai 50% din puterea calorică a acesteia. Înlocuirea benzinei auto cu alcool metilic va implica dublarea rezervoarelor actualelor automobile, a capacităților de stocare, a stațiilor de alimentare etc. O asemenea măsură va afecta toate sectoarele economico-sociale, de la fabricile de metanol pînă la uzinele constructoare de automobile. La acest inconvenient major se adaugă și altele, mai importantă fiind valoarea destul de mare a căldurii latente de vaporizare, pe care acesta o are în comparație cu benzina și cu MTBE. Alcoolul metilic solicită de 3,4

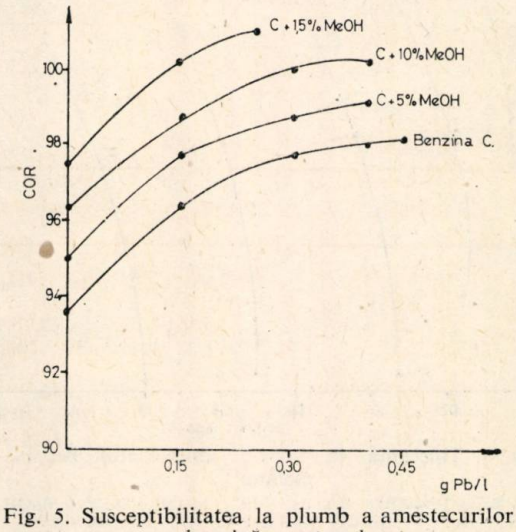


Fig. 5. Susceptibilitatea la plumb a amestecurilor de benzină—metanol.

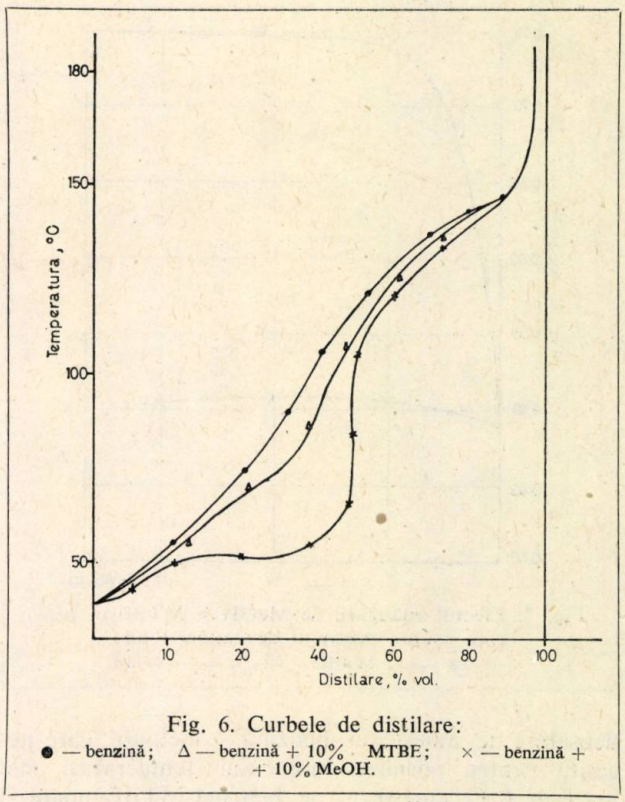


Fig. 6. Curbele de distilare:
● — benzină; Δ — benzină + 10% MTBE; × — benzină + + 10% MeOH.

ori mai multă căldură de vaporizare. Densitatea și presiunea de vapori ale MTBE sînt aproape identice cu ale unei benzine convenționale, iar raportul dintre căldura de combustie și căldura de vaporizare (109,5) este cu 23 de unități mai mic decît al benzinei și cu 90 de unități mai mare decît al metanolului. Automobilele actuale nu pot funcționa cu un combustibil bogat în alcool metilic fără a se efectua modificări importante ale sistemului de distribuție.

În cazul metanolului, raportul stoechiometric aer/carburant (A/C) are o valoare destul de mică și, amestecul format în carburator este prea sărac pentru a arde. Automobilele actuale ar putea funcționa pe amestecuri cu 5—15% metanol în benzină, cheltuielile pentru modificări fiind minore, dar apar dificultăți în funcționarea și conducerea lor ca urmare a însumării celor două efecte: (căldură latentă de vaporizare mare și raport A/C mic). Dificultățile în conducere cresc gradat cu schimbarea raportului de echivalență R_E de la 1,07 (bogat) la 0,92 (sărac) și cresc brusc cu descreșterea acestuia sub 0,92 [10]. (R_E reprezintă A/C practic împărțit la A/C stoechiometric).

Raportul A/C pentru MTBE este cu 3,4 unități mai mic decît cel al benzinei, dar ca urmare a unei arderi mai bune și a unei valori mici a căldurii de vaporizare, acesta se comportă ca o benzină ușoară înalt-octanică, neconstatîndu-se dificultăți la conducere.

Vaporii saturați de metanol tind să ardă în jurul temperaturii de 90°C, și din această cauză este imposibil de a porni motorul alimentat cu acest carburant fără a recurge la preîncălzirea sistemului de inducție sau la utilizarea unui carburant auxiliar de pornire [10]. Dificultăți la pornire apar și în cazul amestecurilor de benzină — metanol, mai ales pe timp rece. Spre

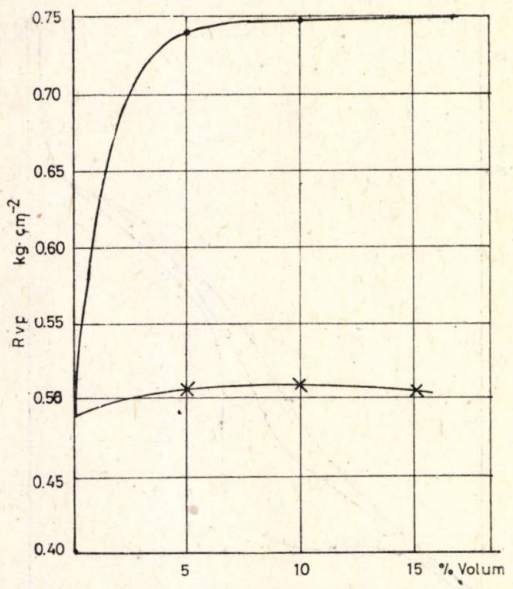


Fig. 7. Efectul adăugării de MeOH şi MTBE în benzină asupra presiunii de vapori Reid:
——●—— MeOH; ——×—— MTBE.

deosebire de amestecul benzină — metanol care necesită pentru pornirea motorului temperaturi mai mari de 0°C, amestecul de benzină-MTBE poate fi utilizat la temperatura de −30 [11].

3. *Curba de distilare şi presiunea de vapori Reid.*

În figura 6 se prezintă efectul introducerii de metanol şi MTBE în benzină, asupra curbei de distilare a carburantului de amestec. Se observă că adăugarea de MTBE măreşte volatilitatea benzinei, dar pînă la un nivel acceptabil, în timp ce introducerea de metanol măreşte semnificativ volatilitatea benzinei. Metanolul formează cu hidrocarburile C_4-C_5 azeotropi cu punct minim de fierbere [7, 10]. Reducerea punctului de fierbere determină o creştere a presiunii de vapori şi o scădere a temperaturii finale de distilare sub cea a fiecăruia dintre componenţii ce formează azeotropul. În figura 7 se prezintă efectul introducerii în benzină a metanolului şi MTBE asupra presiunii de vapori Reid (RVP). Adăugarea de MTBE nu influenţează RVP a carburantului obţinut, în timp ce introducerea de metanol conduce la o creştere marcantă a presiunii de vapori. Aceste salturi în RVP la introducerea chiar a unor cantităţi mici de metanol se datoresc abaterilor pozitive de la legea lui Rault. Eliminarea din benzină a hidrocarburilor C_4 îmbunătăţeşte RVP a benzinei la adăugarea de alcool metilic [7], dar rămîn în continuare azeotropii pe care îi formează cu hidrocarburile C_5.

4. *Efectul asupra raportului V/L*

Raportul vapori/lichid (*V/L*) pentru benzină se determină practic (ASTM D 2533−7) sau se poate calcula teoretic folosind ecuaţii empirice [7, 10].

În figura 8 se prezintă efectul adăugării în benzină a metanolului, MTBE *n*-C_4H_{10} şi C_5H_{12} asupra raportului *V/L*.

Se constată salturi foarte mari ale raportului *V/L* pentru amestecul benzină-metanol. Acest salt este şi mai marcant în cazul introducerii de metanol cu butan. Fără îndoială că aceste valori foarte ridicate ale raportului *V/L* sînt datorate formării de azeotropi cu punct minim de fierbere. Adaosul de MTBE în benzină conduce la o creştere nesemnificativă a raportului *V/L*, acesta situîndu-se în domeniul admis pentru benzine la punga de gaze-limită (10−20) Totuşi, punga de gaze la amestecul de metanol-benzină poate fi controlată prin combinarea eliminării butanului şi adăugarea de cosolvenţi. Unul dintre aceşti cosolvenţi poate fi MTBE ce formează cu metanolul un azeotrop cu p.f. = 51,5°C.

5. *Toleranţa la apă. Separarea de faze*

Metanolul este complet miscibil cu apa şi amestecurile conţinînd hidrocarburi uşoare, care sînt necesare ameliorării pornirii la rece, pot dizolva mari cantităţi de apă fără a se separa cele două faze. În privinţa separării de faze în amestec cu benzina, alcoolii se comportă foarte diferit, cu toate că alcoolii

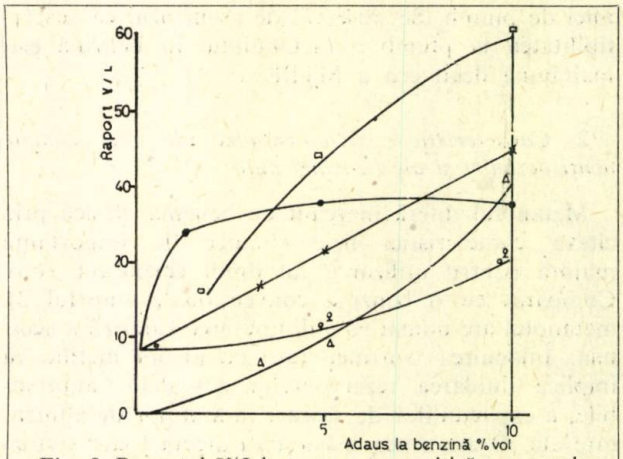


Fig. 8. Raportul *V/L* la temperatura critică a pompei:
●— MeOH; ×— C_4H_{10}; Δ— C_5H_{12}.
□— MeOH + C_4H_{10}; ○— MTBE; ♀— MTBE + 2% C_4H_{10}.

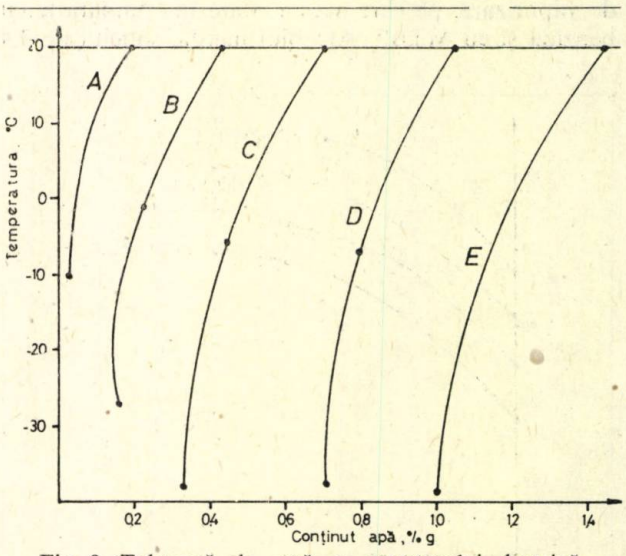


Fig. 9. Toleranţă la apă a amestecului benzină-metanol:
A — Bz. + 10MeOH; *B* — Bz. + 10% MeOH + 3,2% *i* BuOH; *C* — Bz. + 14%MeOH + 6,4% i Bu OH; *D* — Bz. + 10% MeOH + 3,2% *n*BuOH; *E* — Bz. + 10% *n*EOH + 3% MTBE.

anhidri sînt complet miscibili cu benzina la temperaturi normale, ei sînt extraşi în contact cu cantităţi mici de apă separînd două faze. Acest fenomen se accentuează la temperaturi negative şi are efecte nedorite asupra motorului. S-a găsit că amestecul de metanol — apă este foarte corosiv pentru oţel şi pentru unele metale comune folosite pentru carburator [11].

În figura 9 se prezintă toleranţa la apă a metanolului în benzină, la diferite temperaturi. Cantitatea de apă din amestec ce poate dizolva înaintea separării în două faze este dependentă de temperatură, de concentraţia alcoolului, de tipul alcoolului (etanolul prezintă o toleranţă cu mult mai mare), de concentraţia şi tipul de ingrediente adăugate în calitate de cosolvenţi şi de caracteristicile benzinei, în particular de conţinutul în aromatice [12]. Adăugarea de cosolvenţi (alcooli superiori) măreşte toleranţa la apă, dar nu pot evita pericolul separării celor două faze.

Amestecurile de benzină-MTBE sînt foarte stabile la umiditate. MTBE reţine sub formă dizolvată 1,8%, apă care nu separă la introducerea a 10—15% eter în benzină.

6. *Coroziuni, toxicitate, emisii*

Metanolul este extrem de corosiv pentru magneziu şi pentru aliajele de plumb-cositor folosite pentru acoperirea rezervoarelor şi a conductelor [10, 12]. În prezenţă de umiditate, metanolul este corosiv pentru oţel, aluminiu, cupru şi zinc. Prezenţa metanolului în benzină conduce la degradarea pieselor din materiale plastice şi a traseelor de legătură prin furtun de cauciuc.

MTBE nu este corosiv şi nu degradează cauciucul şi piesele din materiale plastice [13].

La aceste implicaţii pe care le creează introducerea de metanol în benzinele auto se mai adaugă şi toxicitatea acestuia.

În contrast cu benzinele ce conţin 10—15% metanol, carburanţii conţinînd 10—15% MTBE pot fi folosiţi într-o varietate mare de motoare fără nici o modificare şi este compatibil cu sistemele de distribuţie existente. Benzina cu MTBE reduce concentraţia oxidului de carbon în gazele emise cu circa 20—30% şi a hidrocarburilor aromatice polinucleare cu circa 70% (acestea sînt suspecte de a fi cancerigene).

MTBE nu este toxic şi este foarte stabil la oxidare şi la stocare.

Tehnologii de obţinere a MTBE

MTBE este obţinut prin reacţia de adiţie a alcoolului metilic la izobutena prezentă în fracţiunile de hidrocarburi C_4:

$$CH_3OH + H_2C{=}C(CH_3){-}CH_3 \underset{}{\overset{(Cat)}{\rightleftharpoons}} CH_3{-}O{-}C(CH_3)_2{-}CH_3$$

Această reacţie are o exotermicitate moderată şi este catalizată de acizi. Randamente şi conversii superioare au fost obţinute în prezenţa cationiţilor macroporoşi puternic sulfonaţi utilizaţi drept catalizatori ai reacţiei [14]. Selectivitatea reacţiei este de 98—99% mol., celelalte butene prezente în fracţiunile C_4 fiind inerte.

Schema procesului în varianta cea mai simplă este redată în figura 10 [15].

Reacţia de adiţie a metanolului la izobutena din fracţiunile de hidrocarburi C_4 rezultate din procesele de cracare catalitică şi piroliză are loc prin contactarea fazei lichide omogene de hidrocarburi — metanol, cu stratul fix de catalizator aflat în reactorul mixt multitubular-coloană (R). MTBE de 98,5—

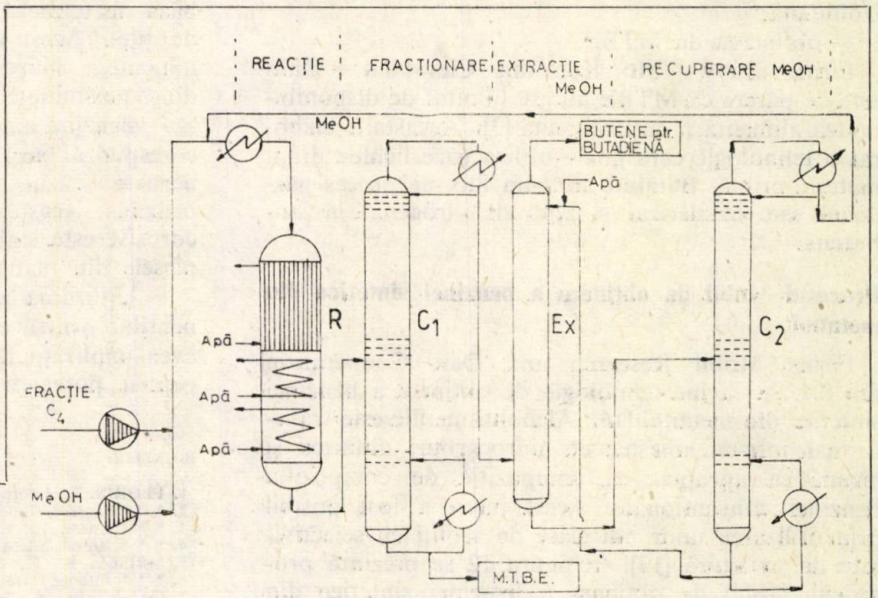


Fig. 10. Schema de flux tehnologic pentru obţinerea MTBE.

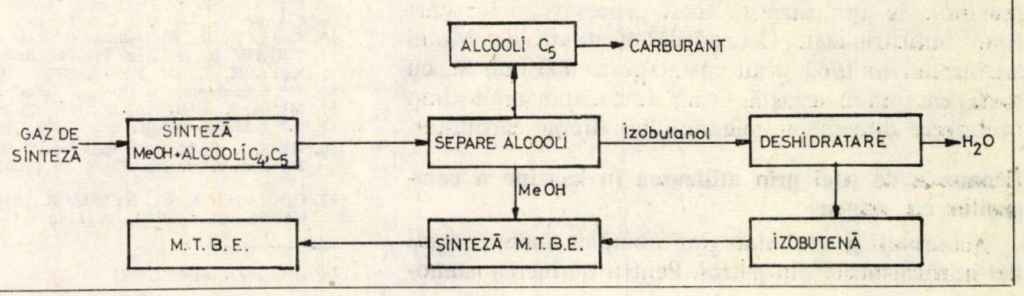


Fig. 11. Schema-bloc pentru obţinerea MTBE din gazul de sinteză.

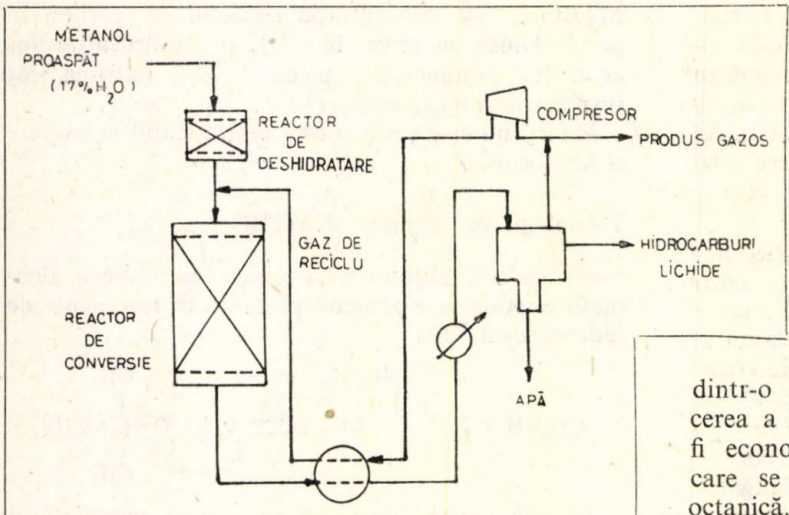


Fig. 12. Procedeul „Mobil" pentru obținerea benzinei din metanol.

—99,5% puritate, rezultat la baza coloanei de fracțiunare, conținînd cantități mici de metanol TBA și oligomeri ai izobutenei, corespunde calitativ ca agent de amestecare cu benzina auto.

În perspectivă, MTBE va fi obținut în exclusivitate din gazul de sinteză, așa cum rezultă din schema bloc a complexului tehnologic din figura 11, ce cuprinde următoarele trei procese:

— obținerea concomitentă de metanol și alcooli superiori C_4, C_5, în special izobutanol, din gazul de sinteză;

— deshidratarea catalitică a izobutanolului la izobutenă;

— obținerea de MTBE.

Firma Davy — Mc Kec din Cleveland — Ohio este de părere că MTBE nu este limitat de disponibilitatea alimentării cu izobutenă [3]. Aceasta a elaborat o tehnologie care poate utiliza gaze lichide drept materie primă. Butanul dintr-un flux de proces gaz-lichid este izomerizat și apoi dehidrogenat la izobutenă.

Procesul Mobil de obținere a benzinei sintetice din metanol

Firma Mobil Research and Dev. Cooperation din S.U.A. deține tehnologia de obținere a benzinei sintetice din metanol [16]. Alcoolul metilic este transformat într-un amestec de hidrocarburi alifatice și aromatice apropiat ca compoziție de compoziția benzinei convenționale. Acest lucru a fost posibil prin utilizarea unor noi clase de zeoliți cu selectivitate de structură [17]. În figura 12 se prezintă procedeul Mobil de obținere a benzinei sintetice din metanol. Se apreciază că acest proces va fi în scurt timp industrializat. Cercetările efectuate de Mobil au început în 1963 și au costat peste 600 mil. $., cu toate că inițial această firmă a cercetat mult timp utilizarea directă a metanolului drept carburant.

Economia de țiței prin utilizarea în benzine a compușilor cu oxigen

Metanolul și etanolul sînt complet independenți de hidrocarburile din petrol. Pentru obținerea etanolului se folosesc materii prime de proveniență agricolă ieftine, consumurile energetice fiind scăzute.

Similar, metanolul poate fi obținut din cărbuni, gaz metan, lemn, gunoaie, resturi etc.

Introducînd 10% vol. etanol de fermentație în benzina europeană premium, se economisesc 8 t țiței la 100 t benzină, la care se adaugă încă 1,7 t țiței pentru îmbunătățirea cifrei octanice [3].

MTBE înglobează în structura sa 36,3% alcool metilic ce este obținut dintr-o altă sursă, nepetrolieră. Prin introducerea a 10% vol. MTBE în benzina premium, pot fi economisite 2,1 t țiței la 100 t benzină, la care se adaugă alte 2,2 t țiței pentru cifra octanică. Dacă MTBE este obținut integral din gazul de sinteză, economia totală de țiței la 100 t benzină se ridică la circa 12 t. TBA este integral obținut din țiței, prin hidratarea catalitică a izobutenei sau ca produs secundar la fabricarea propilenoxidului din propenă și izobutan. La introducerea a 10% vol. TBA în benzina premium se realizează pe seama cifrei octanice o economie de 1,5 t țiței la 100 t benzină.

Concluzii

Din cele prezentate rezultă următoarele:

— MTBE este un important component pentru benzină, care conduce la creșterea cifrei octanice în condițiile diminuării drastice a antidetonantului pe bază de tetraetil de plumb și, implicit, la economii de țiței. Acest eter asimetric este excelent pentru înlocuirea hidrocarburilor aromatice din benzină, dînd posibilitatea utilizării acestora în petrochimie.

— Benzina amestecată cu MTBE are caracteristici corespunzătoare, mai ales că datorită punctului de fierbere scăzut se mărește substanțial volatilitatea benzinei. Acest eter în amestec cu benzină nu este corosiv, este stabil în prezența apei, nu degradează piesele din materiale plastice și nu este toxic.

— Utilizarea alcoolului metilic la sinteza componenților pentru carburanții actualelor automobile va avea implicații favorabile atît pentru rafinării, cît și pentru posesorii de automobile.

Bibliografie

1. FLORIS, T., Information Chimie, nr. 171, noiemb. 1977, p. 241.
2. * * * Hydroc. Process, 56, nr. 11, 1977, p. 185.
3. * * * Chem. Ec. Eng. Rev. nr. 14, noiemb, 1982, p. 35.
4. * * * Brevet S.U.A. nr. 3135807, 1964.
5. MEISEL, S., L., Chemitech., febr. 1976, p. 27.
6. * * * Intern. Petrol. Ref. News Digest., 23, nr. 1, 1979, p. 5.
7. CAMPBELL, K., Assoc. Octel. Comp. Ltd., OP 79/5, dec. 1979, p. 11.
8. DARTNELL, P., Oil Gas J., nr. 13, noiemb. 1978, p. 135.
9. CHASE, J., D., Oil. Gas J., april. 1979, p. 149.
10. KELLER, L., J., Hydroc. Process, mai 1979, p. 127.
11. CSIKOS, R., Hydroc. Process, nr. 55, 7, 1976, p. 121.
12. KELLER, L., J., Rep. HCP/W. 3683-18, iul. 1978.
13. * * * Snamprogetti S.p.a., Inform. Mat., 1976.
14. MUJA, I., GOIDEA, D., Rev. Chimie 33, nr. 10, 1982, p. 903.
15. * * * Brevet R.S.R. nr. 73358, 1979.
16. WEIS, J., J., Mobil Process for the Conversion of Methanol to Gasoline. Third Anual Intern. Conf. on Coal. Gas. Liq., Univ. Pittsburg, aug. 1976.
17. COCIAȘU, A. C., RUSSU, R., MUJA, I., GHEORGHE, G., Rev. Chimie, nr. 2, 1981, p. 114.

Intrat în redacție: 12.I.1983

scurte comunicări

IULIANA POPOVICI, VASILE DORNEANU, RODICA CUCIUREANU

Determinarea cantitativă a Napotonului şi Diazepamului cu tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu. III

În lucrări anterioare [10, 11], pornind de la datele din literatură [1—9] privind proprietatea 1,4-benzodiazepinelor de a forma cu complecşii anionici ai unor metale reprezentative sau tranziţionale, cu d^8—d^{10}, compuşi greu solubili în apă, ce se pot determina gravimetric, s-a prezentat determinarea cantitativă a Napotonului (7-clor-2-metilamino-5-fenil-3H, 1,4-benzodiazepin-4-oxid), Diazepamului (7-clor-2-metilamino-5-fenil-2,3-dihidro-1H, 1,4-benzodiazepin-2-ona) şi Nitrazepamului (7-nitro-5-fenil-2,3-dihidro-1H, 1,4-benzodiazepin-2-ona), folosind tetrafenilboratul de sodiu.

Lucrarea de faţă se referă la determinarea cantitativă gravimetrică a Napotonului şi a Diazepamului cu tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu [13].

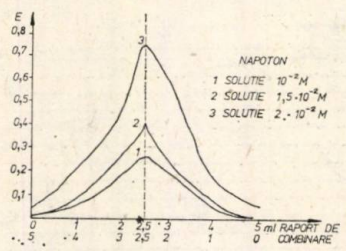


Fig. 1. Determinarea raportului de combinare dintre Napoton şi tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu, pentru soluţii izomolare, în funcţie de extincţie.

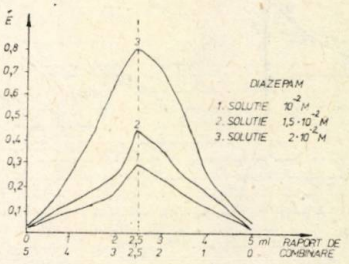


Fig. 2. Determinarea raportului de combinare dintre Diazepam şi tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu, pentru soluţii izomolare, în funcţie de extincţie.

Partea experimentală

Stabilirea structurii tetracianatomercuraţilor de 1,4-benzodiazepină

Tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu formează cu Napotonul şi Diazepamul, în mediu acid ($pH = 1—2$), precipitate caracteristice; tetratiocianatomercuratul de Napoton (I), care se prezintă sub formă de precipitate alb-amorfe, iar tetratiocianatomercuratul de Diazepam (II), sub formă de precipitate galbene, microcristaline. Nitrazepamul, în aceste condiţii, nu precipită cu reactivul tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu.

Solubilitatea compuşilor (I) şi (II) în apă şi alţi solvenţi este prezentată în tabelul 1.

Analiza chimică elementară de C, H, N, pentru cei doi compuşi este prezentată în tabelul 2.

Raportul de combinare dintre tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu şi Napoton, respectiv Diazepam, stabilit spectrofotometric prin metoda soluţiilor izomolare a lui J o b [12], figurile 1 şi 2, este 1:1.

Analiza termogravimetrică a compuşilor (I) şi (II), precum şi a reactanţilor a fost executată la un derivatograf J. Paulik, F. Paulik, L. Erdey, M.O.M.-Budapesta. Termogramele înregistrate în cazul compuşilor (I) şi (II), comparativ cu ale Napotonului, Diazepamului şi tetratiocianatomercuratului (II) de sodiu, sînt prezentate în figura 3.

Termogramele indică îndepărtarea, în primă fază, a radicalului fenil, grefat pe nucleul benzodiazepinic, comportare analogă cu a bazelor organice libere.

Tabelul 1

SOLUBILITATEA ÎN APĂ ŞI ÎN ALŢI SOLVENŢI A TETRATIOCIANATOMERCURAŢILOR DE 1,4-BENZODIAZEPINĂ

Nr. crt.	Solventul	Cantitate de dizolvant, g, pentru a dizolva 1 g de:	
		tetratiocianatomercurat de Napoton	tetratiocianatomercurat de Diazepam
1	Apă	2 500	3 333
2	Metanol	22	32
3	Etanol	33	105
4	Acetonă	1	13
5	Eter etilic	—	131
6	Eter de petrol	—	—
7	Cloroform	70	982
8	Clorură de metilen	65	31
9	Benzen	4 400	7 880

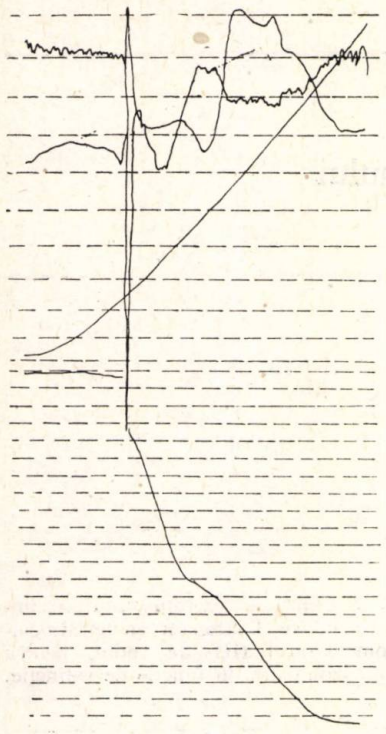
Tabelul 2

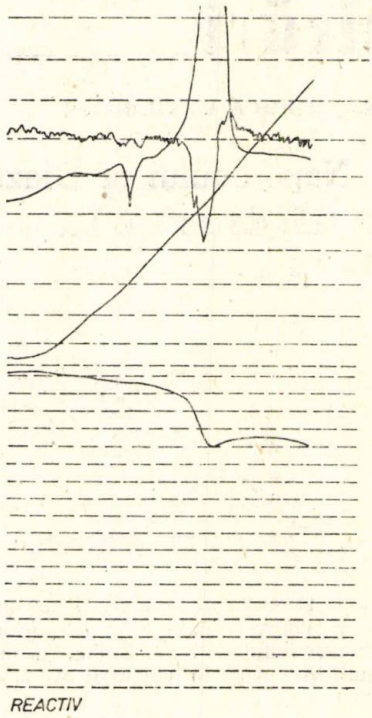
ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ DE C,H,N A TETRATIOCIANATOMERCURAŢILOR DE 1,4-BENZODIAZEPINĂ

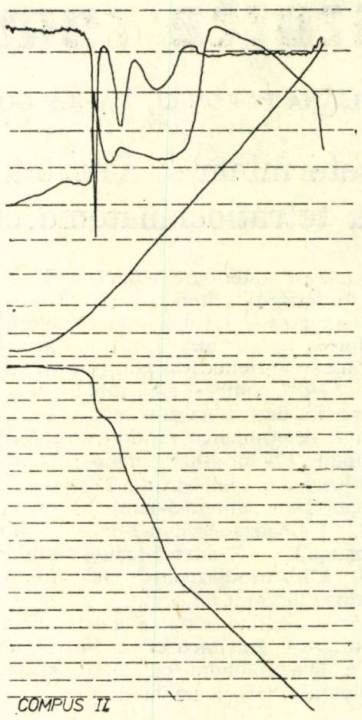
Nr. comp.	Formula brută / gr. moleculară	p.t., °C	Determinare cantitativă		
			C, %	H, %	N, %
			c/g	c/g	c/g
I	$C_{20}H_{16}ClN_7OS_4Hg$ / 734,642	130	32,69 / 33,05	2,19 / 2,45	13,30 / 12,90
II	$C_{20}H_{15}ClN_6OS_4Hg$ / 719,626	200	33,37 / 33,10	2,10 / 2,50	11,67 / 11,45

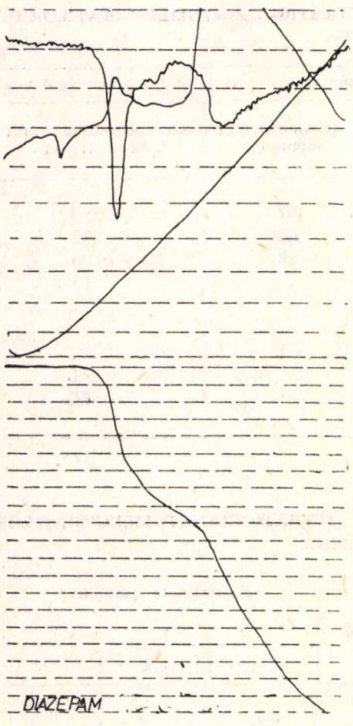
Piroliza radicalului fenil are loc la temperaturi sub 500°C, fiind însoţită de efecte exoterme, mai slabe comparativ cu efectele înregistrate pe termogramele bazelor libere, datorită procentului mai redus din precipitat. În concluzie, în cazul compusului (I), uscarea în vederea analizei termogravimetrice se poate realiza pînă la 40°C, iar în cazul compusului (II), pînă la 60°C, peste această temperatură avînd loc procese de descompunere. Spectrele în IR au fost executate la un

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. chim. VASILE DORNEANU şi dr. farm. RODICA CUCIUREANU, Institutul de Medicină şi Farmacie — Iaşi. Facultatea de Farmacie.









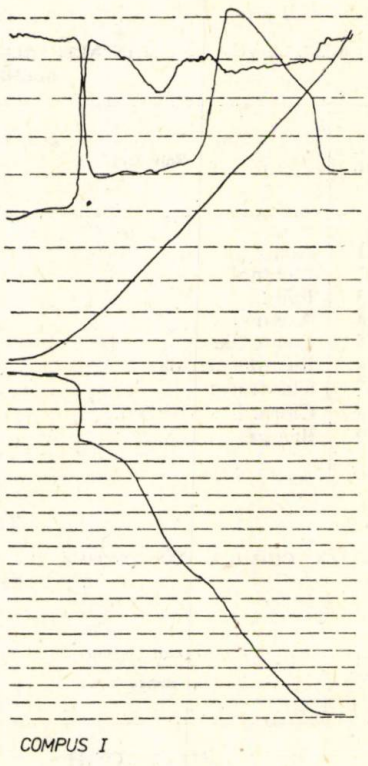


Fig. 3. Termogramele Napotonului, Diazepamului, tetratiocianatomercuratului (II) de sodiu, tetratiocianatomercuratului de Napoton şi a tetratiocianatomecuratului de Diazepam.

spectrofotometru tip Specord 72, folosindu-se tehnica comprimării cu bromură de potasiu.

În spectrul compusului (I), se regăseşte banda caracteristică $-N=C\langle$, la 1620 cm^{-1}, $N\rightarrow O$, la 980 cm^{-1}, şi a grupării CH_3-NH-R, care este mult lăţită; este evidentă, în spectru, banda pentru vibraţia de valenţă a $-C\equiv N$, din gruparea $-S-C\equiv N$, la 1680 cm^{-1}, ca şi la 2050 cm^{-1}, ceea ce nu apare în spectrul Napotonului.

În spectrul compusului (II), apare banda de absorbţie pentru gruparea $\rangle C=O$, a 1 700 cm^{-1}, caracteristică structurii Diazepamului, banda pentru gruparea $-S-C\equiv N$, de la 1 600 cm^{-1}, şi de la 2 100 cm^{-1}. Se constată, de asemenea, că spectrele celor doi compuşi obţinuţi prezintă benzi uşor deplasate, în domeniul 1 600 cm^{-1}.

Pe baza determinărilor efectuate, s-a conchis că precipitatele formate sînt de tip sare. Dată fiind afinitatea mercurului pentru reactivii cu azot, considerăm că este posibilă funcţionarea 1,4-benzodiazepinelor prin doi centri protonaţi, ceea ce înseamnă o moleculă de 1,4-benzodiazepină la o moleculă de tetratiocianatomercurat (II) de sodiu.

O moleculă de Napoton diprotonat leagă o moleculă de tetratiocianatomercurat:

$C_{16}H_{16}N_3OCl\ Hg(SCN)_4$ G.M. = 734,642

respectiv, pentru Diazepam:

$C_{16}H_{15}N_2OCl\ Hg(SCN)_4$ G.M. = 719,626

Reacţia de precipitare cu tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu a 1,4-benzodiazepinelor a fost folosită pentru stabilirea metodelor de dozare gravimetrică a acestor substanţe.

Determinarea gravimetrică sub formă de tetratiocianatomercurat

Principiul metodei constă în următoarele: 1,4-benzodiazepina se precipită în mediu acid ($pH = 1—2$), cu o soluţie de tetratiocianatomercurat (II) de sodiu, la temperatura camerei; precipitatul, după izolare şi spălare, se usucă la greutate constantă, în exicator la vid.

Tabelul 3

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A NAPOTONULUI CU TETRACIANATOMERCURATUL (II) DE SODIU

Nr. crt.	Napoton cîntărit, g	Precipitat cîntărit, g	Napoton găsit,		Eroare față de medie
			g	g%	
1	0,0953	0,2331	0,0951	99,89	0,12
2	0,1012	0,2475	0,1010	99,80	0,21
3	0,1054	0,2590	0,1057	100,27	0,25
4	0,1082	0,2654	0,1083	100,09	0,08
5	0,1175	0,2880	0,1175	100,00	0,01
6	0,1236	0,3019	0,1232	99,67	0,34
7	0,1329	0,3264	0,1332	100,22	0,21
8	0,1437	0,3519	0,1436	99,93	0,08
9	0,1485	0,3647	0,1488	100,26	0,25
10	0,1526	0,3742	0,1527	100,26	0,05

$n = 10$; $M = 100,019$; $S = 0,1991$; $S_m = 0,067$ $\alpha = 0,95$; $t_\alpha = 2,26$; $A = 100,01 \pm 0,151$.

Tabelul 4

DETERMINAREA GRAVIMETRICĂ A DIAZEPAMULUI, CU TETRATIOCIANATOMERCURATUL (II) DE SODIU

Nr. crt.	Diazepam cîntărit, g	Precipitat cîntărit, g	Diazepam găsit,		Eroare față de medie
			g	g%	
1	0,0980	0,2476	0,0980	100,00	0,01
2	0,1025	0,2587	0,1024	99,90	0,11
3	0,1076	0,2719	0,1076	100,00	0,01
4	0,1098	0,2767	0,1095	99,72	0,29
5	0,1151	0,2906	0,1150	99,91	0,10
6	0,1244	0,3146	0,1245	100,08	0,07
7	0,1337	0,3386	0,1340	100,22	0,21
8	0,1466	0,3715	0,1470	100,27	0,26
9	0,1495	0,3784	0,1497	100,13	0,92
10	0,1584	0,4000	0,1584	99,93	0,08

$n = 10$; $M = 100,016$; $S = 0,1645$; $S_m = 0,052$; $\alpha = 0,95$; $t_\gamma = 2,26$; $A = 100,01 \pm 0,11$.

Reactivi : soluție apoasă de tetratiocianatomercurat (II) de sodiu 2,5%, preparată din: 0,371 g clorură mercurică se dizolvă în 80 ml apă, se adaugă 1,71 g tiocianură de sodiu, după care se completează cu apă, la 100 ml; soluție de acid clorhidric 10%.

Mod de lucru : se cîntăresc, cu precizie, probe de 0,1000–0,1500 g Napoton (Diazepam), se aduce cantitativ într-un pahar Berzelius cu 50 ml acid clorhidric 10%, se dizolvă și se adaugă 50 ml apă. Peste această soluție, se adaugă, sub agitare, o soluție de tetratiocianatomercurat (II) de sodiu, pînă la precipitare totală (aproximativ 20 ml), se lasă în repaos 30 minute, după care se filtrează cantitativ, prin creuzet G_4, spălînd precipitatul de 3 ori cu 10 ml soluție acid clorhidric 10% și, în final, cu apă distilată. Precipitatul se usucă în etuvă, la temperatura de 40–50°C, pînă la greutate constantă.

Calculul se face ținînd seama că o moleculă de precipitat conține o moleculă de derivat 1,4-benzodiazepinic.

Rezultatele determinărilor, prelucrate statistic, sînt prezentate în tabelele 3 și 4. Se constată că determinările sînt exacte. Din interpretarea calculului statistic, reiese că rezultatele sînt reproductibile, erorile de dozare fiind mici, cuprinse în limita metodelor gravimetrice.

Concluzii

S-au studiat reacțiile de precipitare ale Napotonului, și Diazepamului cu tetratiocianatomercuratul (II) de sodiu. Determinările efectuate, corelate cu datele analizei chimice elementare, conduc la concluzia că precipitatele formate sînt de tip sare, în care o moleculă de Napoton (Diazepam) diprotonat leagă o moleculă de tetratiocianatomercurat (II). Folosindu-se aceste reacții de precipitare, s-au elaborat noi metode de dozare gravimetrică a derivaților din clasa 1,4-benzodiazepinelor, Napoton și Diazepam. Utilizarea tetratiocianatomercuratului (II) de sodiu, a permis diferențierea Napotonului și a Diazepamului de Nitrazepam, care nu formează precipitate cu acest reactiv.

Bibliografie

1. BALTAZAR, Y. și FERREIRA BRAGA, M. M., Rev. Port. Farm., **17**, nr. 2, 1967, p. 109.
2. DOBRECKY, J., GONZALES, B. și MOLLINARI, A. M. E., Rev. Asoc. Bioqim. Argent., **36**, 1971, p. 196.
3. GRAEFE, G., Deuth. Apoth. Ztg., **112**, nr. 1, 1972, p. 8.
4. GRECU, I. și BARBU, S., Farmacia (București), **16**, nr. 4, 1968, p. 199.
5. GRECU, I. și BARBU, S., Ann. Pharm. Franc., **26**, nr. 5, 1968, p. 405.
6. GRECU, I. și MARCU, P., Farmacia (București), **21**, nr. 6, 1973, p. 339.
7. HIGUCHI, T., Pharmaceutical Analysis, Intersciences publication New-York, London, 1961, p. 377 și p. 411.
8. MORAIT, GH., PETRONIU, L., CREANGĂ, S. și POPA, C., Farmacia (București), **23**, nr. 3, 1975, p. 129.
9. MARCU, P., Teză de doctorat, I.M.F. Cluj-Napoca, 1976.
10. POPOVICI, I., DORNEANU, V. și CUCIUREANU R., Rev. Chim. **30**, nr. 8, 1979, p. 805.
11. POPOVICI, I., DORNEANU, V. și CUCIUREANU, R., Rev. Chim. **30**, nr. 9, 1979, p. 926.
12. JOB, P. M., Anal. Chem. **3**, 1928, p. 113.
13. POPOVICI, I., Teză de doctorat, I.M.F. București, 1978.

Intrat în redacție: 27.V.1982

cronică

A IX-A SESIUNE DE COMUNICĂRI ŞTIINŢIFICE A CENTRULUI DE CERCETĂRI RM. VÎLCEA

În perioada 2—4 iunie 1983 în staţiunea Voineasa s-au desfăşurat lucrările celei de-a IX-a Sesiuni de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea. Această tradiţională manifestare a reunit specialişti din institute de cercetare şi proiectare, institute de învăţămînt superior şi din unităţi de producţie din toată ţara.

În cuvîntul de deschidere ing. Sava Ioan Mina, preşedintele sesiunii, a arătat că această manifestare ştiinţifică are loc cînd producţia se cere restructurată prin utilizarea în mare măsură a materiilor prime din ţară, prin reducerea importului de materii prime şi materiale de bază pentru producţie, ca şi prin reducerea importurilor de investiţii. Pentru realizarea acestor sarcini deosebit de complexe cercetarea chimică are îndatorirea să asigure tehnologiile necesare dezvoltării şi modernizării continue a industriei chimice româneşti, creşterea continuă a eficienţei producţiei. Pentru toate acestea este necesară colaborarea cît mai strînsă între unităţile de cercetare, unităţile de producţie şi învăţămînt.

În actuala ediţie a sesiunii de comunicări ştiinţifice au fost prezentate peste 130 de referate în cadrul conferinţelor plenare şi al lucrărilor pe secţiuni care au abordat o gamă largă de probleme ale cercetării, proiectării şi producţiei chimice în ţara noastră.

În cadrul conferinţelor plenare o serie de lucrări au relevat aplicaţii interesante ale utilizării calculatoarelor în cercetare. Programul realizat în cadrul Centrului de Calcul CIPA Rm. Vîlcea de către Centrul de Cercetări Rm. Vîlcea, model de apreciere al activităţii cercetătorilor, constituie o realizare deosebit de meritorie.

În continuare, lucrările sesiunii s-au desfăşurat în trei secţiuni: chimie şi tehnologie anorganică, chimie organică şi polimeri, tehnologie şi inginerie chimică. În cadrul secţiei „Chimie şi tehnologie anorganică" au fost prezentate o serie de lucrări privind obţinerea unor substanţe de importanţă pentru economia naţională, precum şi procedee de îmbunătăţire a proprietăţilor fizico-mecanice ale acestora. Tot în cadrul acestei secţii au fost prezentate procedee de epurare a apelor reziduale, perfecţionarea unor tehnologii în scopul reducerii consumurilor de materii prime şi energie.

La secţia „Chimie organică şi polimeri" au fost prezentate lucrări privind aspecte teoretice şi practice de obţinere şi utilizare a policlorurii de vinil şi a altor polimeri.

O serie de lucrări au tratat probleme privind sinteza unor substanţe organice, precum şi unele aspecte legate de îmbunătăţirea metodelor de analiză.

Dintre lucrările prezentate în cadrul secţiei de „Tehnologie şi inginerie chimică" numeroase s-au ocupat de sinteza, utilizarea şi caracterizarea unor noi produse din categoria zeoliţilor şi sitelor moleculare utilizate pentru separarea *p*-xilenului, condiţionarea detergenţilor, uscarea agenţilor frigorifici.

De asemenea în cîteva referate au fost prezentate metode simple dar eficiente pentru obţinerea unor reactivi chimici în vederea reducerii importului.

S-au evidenţiat de asemenea lucrările privind valorificarea unor produse secundare în scopul diminuării importului.

Discuţiile purtate pe marginea lucrărilor s-au referit la unele aspecte aplicative ale celor prezentate în comunicări.

Din tematica abordată a reieşit preocuparea specialiştilor pentru înlocuirea produselor din import cu produse obţinute în ţară, valorificarea superioară şi integrală a materiilor prime şi intermediare, elaborarea unor tehnologii care să necesite consumuri reduse de energie.

Analizînd lucrările prezentate şi discuţiile prilejuite cu ocazia acestei consfătuiri ştiinţifice între cercetătorii din diferite centre universitare, institute de cercetări şi producţie se poate considera că cea de-a IX-a Sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea şi-a atins scopul.

ELENA POPA, MARIANA TĂTAR, ANA TRUŢĂ

recenzii

*** Molecular Spectroscopy. 9-th National Conference on Molecular Spectroscopy, Albena, Bulgaria. 1980. **Spectroscopie moleculară. A IX-a Conferinţă Naţională de Spectroscopie Moleculară**, Albena, R. P. Bulgaria, 1980, 291 pag.

Volumul este editat de Comisia naţională de spectroscopie a Academiei Bulgare de Ştiinţe, împreună cu Secţia de spectroscopie moleculară a Comitetului pentru Ştiinţă şi Progres Tehnic. Editorii prezintă o selecţie din conferinţele ţinute la cea de-a IX-a Conferinţă Naţională de Spectroscopie Moleculară cu participare internaţională, care a avut loc la Albena, R. P. Bulgaria în perioada 29.09—03.10.1980.

Autorii acestor lucrări provin din diferite institute cunoscute de cercetare, atît din R. P. Bulgaria, cît şi din alte ţări, fapt care scoate în evidenţă interesul larg, internaţional, acordat acestei manifestări ştiinţifice. Astfel, pe lîngă reprezentanţii Institutelor de Chimie Organică şi de Fizica Solidului ale Academiei Bulgare de Ştiinţe şi ai Universităţii din Sofia, figurează profesori şi cercetători din U.R.S.S. (de la Institutele de Spectroscopie şi de Fizică Tehnică ale Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Institutul de Chimie Fizică al Academiei de Ştiinţe a R.S.S. Ucraineană şi Universitatea din Samarkand), din R. D. Germană (de la Institutul de Chimie Fizică şi Institutul de Optică şi Spectroscopie ale Academiei de Ştiinţe a R.D.G.), din R. P. Polonă (Institutul de Chimie Fizică al Academiei Polone de Ştiinţe), din R. S. Cehoslovacă (Institutul de Chimie Fizică şi Electrochimie al Academiei Cehoslovace de Ştiinţe), precum şi de la Universităţile din Zürich, Basel, Florenţa, Regensburg, Ohio şi Oulu.

Lucrările selecţionate se referă la aspectele teoretice şi aplicative ale unor probleme de spectroscopie moleculară, precum şi la progresele făcute, în ultimii ani, în direcţiile respective.

Se remarcă o serie de lucrări care abordează noi modele teoretice pentru interpretarea rezultatelor experimentale, în scopul obţinerii unor informaţii privind structura moleculară: modelul parametric pentru analizarea intensităţii benzilor în IR, studiul teoretic şi experimental al formei şi lărgimii benzilor în IR la tranziţia de fază lichid-cristal, modelul teoretic pentru împrăştierea luminii pe electroni la siliciu puternic dopat şi modelul pentru estimarea scindărilor suplimentare, datorate unor efecte de ordin înalt în spectrele RMN ^{13}C nerezonante, decuplate protonic.

Diverse tehnici noi, experimentale, utilizate pentru investigarea structurii moleculare, fac obiectul unui alt grup de lucrări din volumul prezentat. Astfel, sînt expuse, de exemplu, o metodă nouă, diferenţială, de măsurare a dicroismului liniar şi circular în domeniul infraroşu, o metodă optică de detecţie a fononilor THz, spectrofotometrul Spectroscan 177 şi aplicaţiile sale în cercetarea proceselor rapide, precum şi utilizarea plasmonilor şi polaritonilor în studiul spectral al stratelor subţiri.

O lucrare cu caracter mai general prezintă progresele recente în aparatura şi tehnicile experimentale folosite în spectroscopia RMN, aplicate la studiul structurii sterice a moleculelor organice.

În sfîrşit, o altă serie de lucrări prezintă rezultatele studierii unei mari diversităţi de compuşi, prin metode spectrale: studiul prin spectroscopie RMN a unor nucleotide ternare şi a unei metaloproteine, studiul RES al unor complecşi ai metalelor tranziţionale şi complecşi ai radicalilor liberi cu liganzi aromatici, studiul prin spectrometrie în infraroşu al rotaţiilor moleculare împiedecate, în faze condensate, precum şi al unor specii moleculare adsorbite pe zeoliţi.

RODICA GRIGOROVICI

Ventilația și epurarea aerului la locurile de muncă

În cele ce urmează se va reda conținutul unui număr special din revista „Travail et Sécurité", destinat ventilației, cu capitolele:

I. **Riscul și evaluarea lui**, cu subcapitolul 1A, Expunerea la produse chimice, tratează a) poluanții industriali, care pot pătrunde în organism pe trei căi: prin piele, prin aparatul digestiv și prin cel pulmonar și sînt clasificați în prafuri și gaze; primele pot fi fără efect specific, iritante, fibrosante, toxice, alergizante, iar gazele, asfixiante, toxice, corosive; se trec în revistă și ramurile industriale vizate; b) maladiile profesionale; după o definiție a lor se prezintă aceste maladii, rolul mediului de muncă, cît și importanța supravegherii medicale; c) valorile limită de expunere; d) metodele de măsură a poluării, defalcate pe gaze plus vapori și prafuri. În subcapitolul 1B: Riscul de explozie: a) se face distincția între riscurile datorate gazelor și vaporilor respectiv pulberilor explozive, citîndu-se cîteva exemple; b) se dau caracteristicile de explozivitate și anume, pentru gaze și vapori limitele inferioară și superioară de inflamabilitate sau de explozivitate, în timp ce pentru pulberi caracteristicile de explozivitate sînt date tabelar în funcție de natura lor agricolă, metalice, cărbunoase, chimice; c) se face evaluarea riscurilor de explozie la locurile de muncă prin verificarea și supravegherea explozivității unei atmosfere conținînd gaze și vapori respectiv pulberi. Subcapitolul 1C: Constrîngerea termică se ocupă a) de riscurile datorate expunerii la căldură și la frig, examinîndu-se populațiile și sectoarele vizate, efectele ambianței termice asupra sănătății, asupra frecvenței accidentelor de muncă și asupra nivelului de producție; b) de bilanțul termic al omului expus la căldură; c) evaluarea confortului și a constrîngerii termice pe baza unor norme, adunarea datelor și interpretarea lor.

II. **Mijloacele și metodele de reducere a poluării**, din care subcapitolul 2A, Captarea și diluarea poluanților, trece în revistă: a) comportarea poluanților gazoși și a pulberilor, precum și cele două tipuri principale de ventilație: locală și generală; b) principiile ventilației locale (cuprinderea maximă a zonei de producție și a poluanților, plasarea dispozitivului de captare cît mai aproape de zona de emisie a poluanților, instalarea sistemului de aspirație în așa fel, încît operatorul să nu fie așezat între acesta și sursa de poluanți, dispunerea sistemelor de captare utilizînd deplasările naturale ale poluanților, captarea poluanților inducînd o viteză suficientă a aerului, repartizarea uniformă a vitezelor de aspirație la nivelul zonei de captare a poluanților, compensarea ieșirilor de aer prin intrări de aer corespunzătoare, evitarea curenților de aer și a senzațiilor de lipsă de confort termic și refularea aerului poluat în afara zonelor de intrare a aerului proaspăt); c) concepția instalațiilor de aspirație localizată, făcîndu-se diferențierea între dispozitive de captare prin învăluire (incinte, cabine deschise și cabine închise), dispozitive de captare inductoare și dispozitive de captare receptoare; d) ventilația generală, și anume: principiile ei, concepția instalațiilor de ventilație generală și domeniul de aplicație a ventilației generale. Subcapitolul 2B, Transportul poluanților se ocupă de a) curgerea aerului în canalizări, tratînd presiunea statică și dinamică, viteza aerului, pierderile de presiune (prin frecare, speciale, globală); b) ventilatoare, precizînd aici punctul de funcționare a unui ventilator și modul de alegere a ventilatorului și c) un exemplu de aplicare. În subcapitolul 2C, Epurarea aerului poluat se tratează a) eliminarea prafurilor și a fumurilor, utilizîndu-se desprăfuitoarele (mecanice, electrice și cu strat poros) și filtrele; b) eliminarea ceților și c) eliminarea gazelor și a vaporilor. Subcapitolul 2D are ca subiect reducerea constrîngerii termice și a modificărilor fiziologice la căldură și la frig și face o optimizare a mijloacelor de reducere a constrîngerii termice după care redă principalele mijloace de protecție colectivă și individuală separat contra căldurii și a frigului. Subcapitolul 2E tratează prevenirea formării și eliminarea ambianțelor explozive prin a) prevenirea formării de atmosfere explozive (atmosferele putînd conține gaze și vapori respectiv prafuri inflamabile); b) extracția gazelor și vaporilor inflamabili; c) extracția prafurilor inflamabile și d) separarea prafurilor de aer. Subcapitolul 2F se ocupă de controlul și întreținerea unei instalații de ventilație arătînd în introducere scopul controlului efectuat la punerea în funcțiune respectiv în cursul funcționării instalației și apoi: a) parametrii ce trebuie controlați; b) controlul unei instalații montate; c) tehnicile cantitative de control al unei instalații de ventilație, scoțîndu-se în relief determinarea debitelor de aer prin explorarea cîmpurilor de viteză a aerului într-o conductă închisă, prin explorarea cîmpului de viteză la nivelul gurilor de extracție sau de introducere a aerului, determinarea debitului de aer și controlul unei instalații prin măsurarea presiunii statice într-un punct (determinarea debitului de aer la nivelul unui sistem de captare, controlul unei instalații în curs de funcționare, realizarea practică a măsurării presiunii statice și exemplu de calcul) și estimarea debitului de aer din viteza de rotație a ventilatorului și puterea consumată de motorul electric; d) tehnicile calitative de control al unei instalații de ventilație; e) aparatele de măsură a vitezei aerului; f) aparatele de măsură a presiunii (manometre hidrostatice și cu membrană, caracteristicile aparatelor de măsurare a presiunii); g) registrul de control al unei instalații de ventilație și h) cauzele posibile ale proastei funcționări a unei instalații decelate la controlul unei instalații în curs de funcționare. Subiectul subcapitolului 2G este procedeul de captare a poluanților cu dublu flux, în care după expunerea principiului de funcționare și a domeniului de utilizare a procedeului se descrie realizarea lui practică, oferindu-se exemple de măsurare a vitezelor de aer și de măsurare a eficacității captării și făcîndu-se evaluarea unei instalații în stare de funcționare; se expune apoi calculul de dimensionare a două dispozitive de captare cu dublu flux și anume cu aspirație-suflare și cu dublă aspirație, dîndu-se modalitățile de ameliorare a performanțelor unui sistem existent și concepția unei instalații noi utilizînd procedeul cu dublu flux.

III. **Condiționarea locurilor de muncă și economia de energie.** Subcapitolul 3A dezbate relația dintre concepția unei clădiri industriale și confortul termic, tratînd: a) considerații generale asupra ventilației și condiționării locurilor de muncă; b) norme de control; c) bilanțul energetic al condiționării, iar în cadrul acestuia calculul pierderilor calorice ale clădirilor industriale, calculul puterii calorice necesare, calculul consumului energetic anual și exemplele de calcul corespunzătoare. Subcapitolul 3B, procedeele de încălzire a locurilor de muncă tratează: a) încălzirea centrală; b) încălzirea prin suflare de aer cald; c) încălzirea prin ventilație temperată; d) încălzirea prin panouri sau tuburi radiante; e) încălzirea prin planșeuri încălzitoare și f) încălzirea prin pompă de căldură, dîndu-se la fiecare din acestea principiul de funcționare, descrierea aparaturii, avantajele și dezavantajele, și principalele utilizări. În subcapitolul 3C, Economia și recuperarea de energie se arată că soluționarea epurării aerului la locurile de muncă cu protejarea energiei necesare încălzirii lor este posibilă prin recuperarea căldurii înainte de refularea aerului poluat, eventual epurat, și prin reciclarea aerului poluat. Se discută a) refularea aerului poluat (refularea simplă, cu recuperare de căldură, cu epurarea aerului refulat și refularea înainte de recuperarea căldurii și epurarea aerului refulat); b) recircularea aerului epurat (captarea, epurarea, controlul poluării, răspunsul la defectarea unuia din elementele sistemului, controlul și supravegherea instalației); c) recuperarea căldurii, unde se definesc noțiunile de bază, se descriu diferitele sisteme utilizabile în ventilația localurilor, și se dau exemple de rentabilitate a recuperatoarelor; d) caracteristicile schimbătoarelor de căldură clasice și e) concluzii.

Cele trei capitole recenzate constituie prima parte a lucrării urmînd ca a doua parte să apară într-un alt număr special. Fiecare subcapitol menționat este un articol separat, autorii fiind specialiști de la I.N.R.S. (Institutul Național de Cercetare și Securitate a Muncii) și C.R.A.M. (Casele Regionale de Asigurare la Maladii) din Franța, coordonarea lucrării fiind asigurată de M. G. Aubertin de la I.N.R.S.

Travail & Séc urité. ian.-febr. 1983.

A.W.

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Tendințe de reducere a consumurilor energetice

Conform unor studii recente elaborate de Agenția internațională a energiei (IEA) consumul de țiței al țărilor membre ale organizației OECD a crescut din anul 1971, pînă în anul 1981, în total, cu numai 3,6%, în timp ce, în deceniul 1960—1970, acesta a crescut cu 115%. În ultimul deceniu, în paralel cu tendința de reducere a consumurilor energetice, s-a observat și o restructurare a ponderii fiecărei resurse energetice în consumul total de energie, care a crescut, în aceste țări, cu numai 15,7%, față de o creștere de 90%, cît s-a înregistrat în deceniul anterior.

În anul 1981, ponderea țițeiului, în consumul total de resurse energetice al țărilor membre OECD, a fost de 45,5%, față de 50,9%, în anul 1971. Consumul efectiv de țiței a crescut, în acest deceniu, așa cum s-a mai menționat, cu numai 3,6%, în timp ce consumul de cărbune a crescut cu 22,4%, cel de gaze naturale cu 12,9%, cel de energie hidroelectrică cu 26,9%, iar cel de energie electrică provenită din centrale nucleare cu 573,4%, ponderea energiei nucleare în consumul total de energie crescînd de la 0,8%, în 1971, la 4,8%, în 1981.

Cu toate măsurile severe luate pentru reducerea substanțială a consumului de țiței, aceasta nu a fost realizată decît în industrie, comerț și consumul casnic. În industrie, în cei zece ani analizați, consumul de țiței a scăzut, fizic, cu 11,0%, iar în sectorul de comerț și cel casnic cu 14%. În schimb, în sectorul de transporturi consumul de țiței al țărilor membre OECD a crescut, în aceeași perioadă, cu 24,9% realizîndu-se, pe ansamblul economiei acestor țări, un indice mediu de creștere de 3,6%, la consumul de țiței. În tabelul 1, se indică, în milioane tone echivalent țiței și în procente, consumul total de energie al țărilor amintite, în anii 1971 și 1981.

Este de subliniat faptul că, în sectorul de transporturi, consumul fizic de țiței a crescut, din 1971 pînă în 1981, cu 24,9%, situație în care, ponderea consumului de țiței din acest sector, în consumul total de țiței, a crescut de la 36,2%, în 1971, la 44%, în 1981. Dacă această tendință se menține, nu este exclus ca, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, circa jumătate din consumul de țiței al țărilor industriale dezvoltate să revină sectorului de transporturi.

Hydroc. Proc. 5/1983. M.I.

Probleme actuale ale industriei petrochimice franceze

Industria petrochimică franceză s-a dezvoltat, ca și în alte țări, în mod spectaculos în perioada 1954—1974, după care, creșterea rapidă a prețului țițeiului și excedentul de capacitate de producție au creat mari dificultăți acestei subramuri industriale.

Consumul de materiale plastice pe locuitor a crescut, de la 2,3 kg/an, în 1954, la 50 kg/an, în 1980, iar cel de elastomeri, de la 3,4 kg/an, la 9 kg/an, în 1980. La nivelul anului 1980, importul valoric de materii prime pentru industria petrochimică a atins 45%, din valoarea totală a acestora, iar exportul de produse petrochimice a atins 48%, din valoarea totală a acestora.

În anii 1981 și 1982, instalațiile de piroliză au funcționat la 66% din capacitatea nominală, și cu toate eforturile făcute de companiile petrochimice franceze, pentru a extinde cooperarea cu alte țări, în vederea creșterii indicelui de utilizare a capacităților de producție instalate, acesta nu a depășit limitele menționate.

Din aceste motive, industria petrochimică franceză, precum și cea de prelucrare a materialelor plastice, au creat cele mai mari pierderi industriei chimice franceze, pierderi care pe ansamblul acestei ramuri industriale sînt estimate la 4 mrd. franci în 1981, și, respectiv, la 5 mrd. franci, în 1982. Guvernul francez, pentru a stăvili procesul de inflație, a înghețat, în luna iulie, 1982, prețurile de vînzare a produselor, măsură care, singură, a contribuit, numai în semestrul al doilea al anului 1982, la o creștere a pierderilor din industria chimică, cu 1,5 mrd. franci.

Cauzele acestor pierderi sînt multiple, în afara celor menționate, figurînd și cele legate de consumul mare de energie, de unele tehnologii ce trebuie îmbunătățite, precum și de faptul că, la nivelul prețurilor de piață, costurile de fabricație nu pot fi acoperite.

Din consumul total de resurse energetice al Franței, industria chimică consumă aproximativ 12%, din care 52%, sub formă de materii prime și 48%, sub formă de energie.

Începînd din anul 1974, cînd criza țițeiului s-a făcut tot mai resimțită în Franța, ca, de altfel, și în alte țări, așa încît s-au inițiat ample programe de reducere a consumurilor energetice, reușindu-se ca, în anul 1980, să se obțină, în raport cu anul 1973, o reducere de 12% (corectată în raport cu volumul producției). Preocupările pe această linie continuă, dat fiind costul foarte ridicat al kilowatului pe combustibil lichid (0,34 F), în anul 1983, în comparație cu cel provenit din cărbune (0.27 F), și cu cel provenit din energie nucleară (0,19 F).

O altă cale de reducere a costurilor produselor petrochimice constă în orientarea industriei de sinteză organică pe oxosinteză, respectiv, pe înlocuirea hidrocarburilor cu alte resurse de materii prime, necesare oxosintezei, cum ar fi cărbunele și lemnul. Această restructurare totală a industriei de sinteză organică implică, însă, investiții uriașe și timp, dar programele de cercetare, întocmite în Franța, pe termene mai îndelungate, duc la convingerea că, în viitorul nu prea îndepărtat, carbochimia va înlocui, în mare măsură, actuala industrie petrochimică.

Tabelul 1

	1971		1981		1981/1971
	mil. t	%	mil. t	%	%
Combustibili solizi	674,81	21,3	825,05	22,6	+22,4
Țiței	1 609,99	50,9	1 667,86	45,5	+3,6
Gaze	651,25	20,6	735,11	20,1	+12,9
Energie nucleară	26,13	0,8	175,97	4,8	+573,4
Energie hidroelectrică	202,47	6,4	256,89	7,0	+26,9
Total consum energetic	3 164,7	100%	3 661,81	100	+15,7

În viitorul apropiat, industria petrochimică franceză este confruntată cu probleme deosebit de grele, care implică măsuri imediate de reducerea costurilor, a consumurilor de materii prime şi de energie, a modernizării rapide a unor instalaţii şi a includerii altora, la care nu se întrevăd căi practice de rentabilizare.

Hydroc. Proc. 5/1983. M.L.

Consumul mondial de îngrăşăminte chimice, în scădere

Conform unor date preliminare publicate de organizaţia FAO, consumul mondial de îngrăşăminte chimice a scăzut, în anul 1981–1982, cu 1,1%, faţă de anul 1980–1981, acest fenomen petrecîndu-se pentru prima oară în ultimii 38 de ani, respectiv de la sfîrşitul celui de-al doilea război mondial. Organizaţia FAO prezintă această situaţie ca fiind deosebit de alarmantă, cu atît mai mult cu cît, conform studiilor efectuate în diferite regiuni ale globului şi pe ansamblu Terrei, este necesar ca, pînă în anul 2 000, producţia agricolă mondială să crească, cu cel puţin 50%, pentru a face faţă necesităţilor de hrană minime din acea perioadă. Ori acest lucru, după părerea experţilor FAO, nu este posibil, printre alte măsuri, şi fără o creştere importantă a consumului de îngrăşăminte chimice.

Scăderea consumului mondial de îngrăşăminte chimice, în anul 1981–1982, se datoreşte, în principal, reducerii consumului acestor produse, atît în America de Nord, cît şi în America Latină, în această ultimă regiune, consumul de îngrăşăminte chimice cunoscînd o reducere masivă (15,3%). În această conjunctură, atît preţul îngrăşămintelor chimice, cît şi cel al sulfului, se menţin scăzute, în cazul sulfului manifestîndu-se o tendinţă de scădere, sub nivelul din anul trecut, aşa cum rezultă din tabel, în care se indică în dolari/t, condiţii f.o.b. preţul sulfului solid, în principalele ţări exportatoare:

	sem. I. 1982	sem. II. 1982	sem. I 1983
Canada	110–113	110–113	92–100
Polonia	125–140	115–120	105–115
S.U.A.	125–135	110–115	108–110
Orientul Mijlociu	123–130	112–120	100–108

Această tendinţă de scădere este determinată şi de necesitatea plasării sulfului, rezultat ca subprodus, din instalaţiile de desulfurare a gazelor, din ţările Orientului Mijlociu.

Sulphur 166/1983. M.L.

Tendinţe în producţia bioxidului de titan

Principalul consumator de bioxid de titan este industria lacurilor şi vopselelor, urmată de industria materialelor plastice, şi, în mai mică măsură, de industria hîrtiei, a prelucrării cauciucului şi industria ceramică.

Consumul mondial de bioxid de titan a crescut rapid, în anii '60, şi, mai precis, pînă în anul 1973, cînd a atins circa 2 mil. t.

Odată cu declanşarea crizei ţiţeiului, consumul mondial de bioxid de titan a scăzut brusc, cu circa 20%, revenind la nivelul celui atins în 1973, abia în anul 1978. În anul 1979, consumul mondial de bioxid de titan a crescut la circa 2,2 mil. t, acest nivel de consum neputîndu-se menţine, în continuare, ca urmare a creşterii preţurilor. În anul 1982, consumul mondial de bioxid de titan este estimat la 1,9 mil. t.

Bioxidul de titan se obţine prin două procedee, şi anume, prin atacul ilmenitei cu acid sulfuric sau cu clor. Procedeul cu acid sulfuric a fost industrializat, pentru prima dată, în anul 1920, şi, cu toate îmbunătăţirile aduse, a rămas, în principiu, acelaşi: ilmenita măcinată sau zgurile bogate în titan sînt tratate cu acid sulfuric concentrat, iar şlamul rezultat este dizolvat în apă. Sulfatul feric format trece în soluţie, unde este redus, cu ajutorul şpanului, la sulfat feros, care, prin răcirea soluţiei, cristalizează. După separarea cristalelor, soluţia este supusă fierberii, pentru a hidroliza bioxidul de titan, care se precipită, sub forma unor particule coloidale fine. Impurităţile solubile se elimină, prin spălarea precipitatului cu apă, iar şlamul rămas este supus calcinării. După peste jumătate de secol de industrializare, procedeul este bine pus la punct şi prezintă avantajul că foloseşte ilmenita cu un conţinut de 40–60% bioxid de titan, care este disponibilă în cantităţi mari. Consumul de acid sulfuric este, însă, foarte mare, el depinzînd de conţinutul de impurităţi al ilmenitei. În cazul folosirii ca materie primă a unei ilmenite cu 30–50% impurităţi, consumul de acid sulfuric este de 4,5 t pe tona de produs finit. Dacă se folosesc, ca materii prime, zgurele de titan cu un conţinut relativ mai redus de fier, consumul de acid sulfuric, pe tona de bioxid de titan, se reduce la 2,5–3,1 t.

Dar principalul dezavantaj al acestui procedeu este volumul uriaş de deşeuri (între 3 şi 4 t de deşeuri solide şi pînă la 8 t de acid sulfuric diluat, pe tona de bioxid de titan obţinut din ilmenită). În condiţiile actuale, în care reglementările de prevenire a poluării mediului înconjurător au devenit o necesitate, prelucrarea deşeurilor rezultate de la fabricarea bioxidului de titan devin atît de costisitoare încît costul produsului finit devine prohibitiv.

În ceea ce priveşte clorurarea rutilului, urmată de oxidarea clorurii de titan, care constituie reacţiile de bază a celui de-al doilea procedeu de fabricare a bioxidului de titan, deşi acestea au fost studiate încă din anii '20, industrializarea procedeului a început în anul 1959, în S.U.A. Acest procedeu cuprinde două faze. Prima fază constă din clorurarea rutilului natural sau a unui rutil sintetic, conţinînd pînă la 95% bioxid de titan, în prezenţa cocsului, ca agent reducător la temperaturi de minim 800°C, cu formarea tetraclorurii de titan. Aceasta, după ce este purificată prin filtrare, distilare şi tratamente chimice, este oxidată la bioxid de titan, cu recuperarea şi reciclarea clorului. Oxidarea la temperaturi înalte permite obţinerea unor cristale de mărime optimă. Pigmentul obţinut este întîi degazat şi, apoi, spălat pentru eliminarea clorului şi a acidului clorhidric. După spălare, pigmentul este uscat şi măcinat.

Deşi unii producători folosesc ilmenite de bună calitate sau zguri de titan, rutilul este materia primă preferată pentru acest procedeu. În afara rutilului natural, într-o serie de ţări ca Australia, S.U.A., India, Japonia şi Malaezia, s-au construit instalaţii, pentru fabricarea rutilului sintetic a căror capacitate totală de producţie este de circa 300 000 t/an şi a cărui indice de utilizare nu depăşeşte 50%.

Procedeul de obţinere a bioxidului de titan prin clorurare prezintă avantajul unui pigment de calitate superioară celui obţinut cu ajutorul acidului sulfuric, precum şi cel al unor cantităţi substanţial reduse de subproduse şi deşeuri.

În S.U.A., unde în urmă cu un deceniu majoritatea producţiei de bioxid de titan se realiza prin procedeul cu acid sulfuric, în anul 1982, peste 50% din producţie se realiza prin clorurare, ceea ce, de fapt, a însemnat închiderea a numeroase instalaţii pe acid sulfuric, în paralel cu construirea de noi capacităţi pe clorurare. Exigenţele impuse de protecţia mediului înconjurător au fost principala cauză a acestei reorientări în fabricaţia bioxidului de titan.

În Canada, există două companii producătoare de bioxid de titan, care se obţine prin procedeul cu acid sulfuric iar, în Brazilia, o singură companie producătoare, folosind acelaşi procedeu. Reziduurile acide sînt deversate în ocean. În Mexic, o instalaţie pe acid sulfuric, construită în anul 1960, a fost închisă, în 1976, şi înlocuită cu o instalaţie nouă, prin clorurare.

În ţările vest-europene, se manifestă aceeaşi tendinţă de renunţare la fabricarea bioxidului de titan cu ajutorul aci-

dului sulfuric și de înlocuire a acestui procedeu cu cel prin clorurare, tot din motive de protecție a mediului înconjurător. În Italia, s-au închis încă în deceniul trecut, două instalații pentru fabricarea bioxidului de titan, cu ajutorul acidului sulfuric, precum și instalațiile de acid sulfuric aferente. În Franța și în R. F. Germană, unde producătorii de bioxid de titan, cu ajutorul acidului sulfuric, au fost antrenați în numeroase procese, tendința este aceeași. În Anglia, instalațiile de bioxid de titan pe acid sulfuric au fost închise, în 1981.

În R. F. Germania, mai există o instalație de bioxid de titan pe acid sulfuric, care, însă, cu toate măsurile luate de valorificare a deșeurilor, întîmpină greutăți tot mai mari, în funcționare.

În celelalte țări vest-europene, continuă să funcționeze instalații pe acid sulfuric (în Belgia la Antwerp, în Olanda lîngă Rotterdam, în Spania la Huelva și la Bilbao) toate instalațiile în funcțiune utilizînd concentrate de bioxid de titan, care permit reducerea cantităților de deșeuri.

În Asia, principalul producător de bioxid de titan este Japonia, unde producția este asigurată, cu preponderență, prin metoda cu acid sulfuric. Noile instalații construite, în ultimii ani, folosesc, însă, procedeul cu clor.

În India, care dispune de o instalație mai veche pe acid sulfuric, în anul acesta, se pune în funcțiune o a doua instalație, ce va funcționa prin clorurare.

În Australia, funcționează două instalații de bioxid de titan pe acid sulfuric, date fiind zăcămintele importante de ilmenite.

Din datele prezentate, rezultă, în mod evident, că, în prezent și în viitorul apropiat, trecerea de la procedeul cu acid sulfuric la procedeul cu clor se face continuu. Cu toate acestea, se apreciază că acest proces este întîrziat (cu toate presiunile legislative ce se fac asupra producătorilor), ca urmare a scăderii consumului de bioxid de titan și a investițiilor mari, pe care le implică realizarea unor noi capacități de producție, prin clorurare.

Sulphur 165/1983. M.L.

• tehnico-științifice

Procedee neconvenționale pentru obținerea olefinelor (III)

În două note publicate anterior s-au trecut în revistă, în mod succint procedeele neconvenționale, pentru obținerea olefinelor, din fracțiuni petroliere grele sau prin deshidratarea etanolului, în această notă, urmînd a fi prezentate procedeele neconvenționale, pornind de la gazul de sinteză.

Obținerea de olefine, din gazul de sinteză, cu ajutorul procedeului Fischer — Tropsch, este, de fapt, cunoscută de circa șase decenii, în care acestui procedeu i s-au adus, continuu, îmbunătățiri. O variantă îmbunătățită a acestui procedeu (procedeul Sasol) este aplicată, industrial, în Africa de Sud, de mai mulți ani, unde, din cărbune, prin intermediul gazului de sinteză, se obține benzina și motorina.

Începînd din anul 1973, de cînd s-a declanșat criza țițeiului, au apărut următoarele procedee Fischer-Tropsch (FT) modificate:

— procedeul FT modificat pentru obținerea olefinelor;

— procedeul FT modificat pentru obținerea parafinelor, ce pot fi folosite ca materie primă, pentru cracarea cu vapori de apă;

— procedeul FT modificat, pentru obținerea olefinelor superioare și a hidrocarburilor aromatice.

Pe cale indirectă, olefinele mai pot fi obținute prin cracarea catalitică a metanolului și prin tratarea metanolului cu gaz de sinteză, în vederea obținerii etanolului, urmată de deshidratarea acestuia.

Îmbunătățirile ce trebuie aduse procedeului FT, pentru obținerea olefinelor, în condiții de eficiență optimă, au fost amplu cercetate, în ultimii ani, stabilindu-se atît condițiile de reacție, cît și noi tipuri de reactoare și de catalizatori. În general, trebuie subliniat faptul că noile procedee FT modificate, axate pe obținerea olefinelor, folosesc presiuni de lucru mai reduse, viteze de trecere a gazelor de sinteză și temperaturi de lucru mai mari, precum și concentrații mari de oxid de carbon și hidrogen, în gazul de sinteză.

În ceea ce privește noile reactoare, trebuie menționat faptul că acestea sînt de trei tipuri, și anume:

— reactoare cu pat fix, ca de exemplu reactorul ARGE (1);

— reactorul cu pat antrenat (2);

— reactorul cu pat de șlam (3).

Primele două tipuri de reactoare sînt folosite, pe scară industrială, în instalațiile Sasol, iar cel de-al treilea tip a fost experimentat într-o instalație pilot, de către compania Rheinpreussen-Koppers. Condițiile de lucru și randamentele obținute, în fiecare din cele trei tipuri de reactoare, sînt indicate în tabelul 1:

obținerea celor mai mari cantități de propilenă.

În ceea ce privește catalizatorii folosiți, în ultimii ani, s-au adus următoarele îmbunătățiri mai importante:

— catalizatorii pe bază de fier au fost modificați, prin adaos de oxizi de titan, de vanadiu, de molibden, de wolfram și de mangan;

— selectivitatea catalizatorilor a fost îmbunătățită prin creșterea rezistenței acestora, la sulf, și prin adaosul de promotori;

— folosirea drept catalizator a manganului electrolitic pur sau în amestec cu 10—20% fier;

— folosirea de catalizatori de fier, cu adaos de oxid de cobalt, de potasiu sau de calciu și mangan;

— folosirea de catalizatori de fier, pe suport de cărbune.

Tabelul 1

Condiții de lucru	Reactor tip 1	Reactor tip 2	Reactor tip 3
Temperatura de lucru, °C	220—250	300—350	260—300
Presiunea de lucru, at	23—25	20—23	12
Raport $CO:H_2$	0,5—0,8	0,36—0,42	1,5
Produse rezultate, % greutate			
Etilenă	0,1	4,0	3,6
Etan	1,8	4,0	2,2
Propilenă	2,7	12,0	16,95
Propan	1,7	2,0	5,65
Butilene	2,8	9,0	3,57
Butan	1,7	2,0	1,53
Total olefine $C_2—C_4$	5,6	25,0	24,12
Total parafine $C_2—C_4$	5,2	8,0	9,38

Din examinarea acestui tabel, rezultă că reactoarele cu pat antrenat permit obținerea unor cantități mai mari de olefine decît reactoarele ARGE cu pat fix iar reactorul cu pat de șlam permite

În paralel cu aceste perfecționări, care reflectă volumul foarte mare de cercetări orientate în această direcție și, în mod implicit, interesul pe care îl prezintă, în prezent, procesul de oxosinteză, pe plan mondial, s-au mai experimentat

și alte tipuri de catalizatori, în afara celor pe bază de fier. O enumerare succintă a acestora confirmă, încă o dată, amploarea cercetărilor:
— catalizatori pe bază de cobalt — cupru și de cobalt—crom—zirconiu;
— catalizatori pe bază de ruteniu pe suport de oxizi de mangan, de titan și de aluminiu;
— catalizatori pe bază de ruteniu-fier;
— catalizatori pe bază de rodiu, conținînd un metal alcalin, drept promotor.
Pentru obținerea parafinelor C_2-C_5, folosite ca materii prime pentru cracarea catalitică, compania Dow a pus la punct un nou catalizator, pe bază de molibden, pe suport de carbon sau de aluminiu, și folosind, drept promotor, un metal alcalin. Randamentul de transformare a oxidului de carbon în fracțiune C_2-C_5, cu ajutorul acestui catalizator este de peste 70%. Principalele componente ale fracțiunii rezultate sînt etanul (31%) și propanul (21%), situație, în care, prin piroliză, se obține etilena, cu randamente foarte bune.
Catalizatorul folosit are, de asemenea, o mare toleranță față de compușii sulfului. Un alt catalizator, pe bază de molibden, fără promotori alcalini, pus la punct de Bureau of Mines, prezintă, comparativ, randamente de conversie mai mici, așa cum rezultă din tabelul 2.

Tabelul 2

	Catalizator Bureau of Mines	Catalizator Dow
Temperatura de lucru, °C	400	400
Raportul H_2:CO	1	1
Randament în carbon		
Etan	20,4	30,1
Propan	7,8	19,5
Fracție C_4	1,8	7,3
Fracție C_5	—	3,7
Total fracțiune C_2-C_5	30,0	62,3

Prin deshidratarea catalitică a metanolului, urmată de sinteză, se formează, într-o singură fază, olefine C_2-C_5, catalizatorii folosiți fiind pe bază de zeoliți. Pentru moment, randamentul în etilenă, față de metanol, este de circa 40%, dar cercetările, în curs, permit să se aprecieze că există posibilități de creștere a randamentului, pînă la 60%. În tabelul 3, se indică randamentele obținute cu patru catalizatori, pe bază de zeoliți.
Progrese recente, de o importanță deosebită pentru extinderea procedeului Fischer-Tropsch, s-au realizat și pe linia transformării compușilor oxigenați, rezultați prin oxosinteză (metanol, etanol, propanol, alcooli superiori și aldehide) în olefine (C_4-C_8) și în hidrocarburi aromatice, prin folosirea unui nou catalizator zeolitic, denumit H-ZSM-5, care permite, de fapt, realizarea unei noi tehnologii de cracare catalitică a metanolului.

Tabelul 3

	Catalizator Hoechst cu site moleculare + mangan	Catalizator Texas AM cu cloruri de lantanide	Catalizator Zeolitic cu fosfor, Mobil	Catalizator Zeolitic ZSM-34 Mobil
Temperatura de lucru, °C	150	416	370	370
Presiunea, at	1	1	1	2
Gradul de conversie al metanolului, %	90,1	90	—	94,5
Randament în hidrocarburi, % greutate				
Etilenă	46,9	35,0	7,5	50,0
Etan	3,7	11,0	0,0	2,0
Propilenă	29,7	23,0	28,0	27,0
Propan	0,5	22,0	0,0	7,0
Butilene	5,3	—	4,2	8,0
Butan	2,1	—	3,9	3,0
Total olefine C_2C_4	81,4	26,5	39,7	85,0
Total parafine C_2C_4	6,3	33,0	3,9	12,0

Sinteza etanolului, prin tratarea metanolului cu oxid de carbon și hidrogen, a fost descoperită de către cercetătorii Bureau of Mines, în anii '50, folosind drept catalizator carbonilul de cobalt. Randamentul în etanol a fost destul de redus (42%) iar gama de produse secundare foarte largă. În ultimii ani, cercetările au fost reluate, realizîndu-se o selectivitate la etanol, de 90%. Procesul decurge, în faza omogenă, folosind catalizatori, pe bază de ruteniu și de iod, și liganzi, pe bază de fosfor (Gulf Oil). Compania British Petroleum folosește un catalizator pe bază de cobalt, o iodură sau o bromură, precum și un ligand.
Procedeul Gulf permite obținerea etanolului, cu o selectivitate de 96%, și un grad de conversie a metanolului de 30%, sinteza decurgînd la temperatura de 175°C și 280 at, în prezența unui catalizator, pe bază de cobalt — ruteniu, a trialchilfosfinei, drept ligand și a unei ioduri, drept promotor.
Din gazul de sinteză, se poate obține o serie completă de alcooli lineari C_2-C_4, cu un conținut în etanol de 40—60%, folosind un catalizator pe bază de cobalt, cupru, crom și potasiu.
Cel puțin cinci companii au realizat, în același scop, alți catalizatori, pe bază de rodiu, și un oxid metalic; compania Hoechst a realizat un catalizator pe bază de cobalt, folosind ca promotori aurul și argintul, iar compania Phillips, un catalizator pe bază de carbonil de cobalt, selectivitatea la metanol fiind de 31%, iar la etilenglicol de 17%, acestea rezultînd ca subproduse.
Legat de aceste sinteze, trebuie subliniat faptul că, atît în gazeificarea cărbunilor, cît și în sinteza metanolului, s-au înregistrat progrese remarcabile, care permit să se tragă concluzia că procedeele enumerate vor deveni, în scurt timp, o realitate industrială, în care producția de olefine va fi realizată, pornind de la cărbuni.
Noile procedee de gazeificarea cărbunilor, care se desfășoară la temperaturi de minim 700°C, în prezența vaporilor de apă și a oxigenului, au început să fie aplicate, pe scară industrială. Acestea sînt: procedeul Lurgi, cu pat descendent, procedeul Koppers-Totzek, cu pat antrenat și procedeul Winkler, cu pat fluidizat.
Pe baza experienței acumulate la aceste procedee, de primă generație, au apărut procedee de gazeificare de a doua generație, din care, următoarele șase prezintă interes: procedeul British Gas-Lurgi Slagger, procedeul U-gas, procedeul Winkler, de temperatură înaltă, procedeul Saarberg-Otto, procedeul Texaco și procedeul Shell-Koppers.
Toate procedeele de generația a doua permit, în general, obținerea gazului de sinteză, fără metan sau alte hidrocarburi, ceea ce constituie o situație ideală pentru utilizarea lui, în sinteze chimice.
În tabelul 4 se indică compoziția gazelor de sinteză, obținute prin cîteva din procedeele amintite, raportate la gazele deshidratate, folosind ca materie primă cărbunii bituminoși.
În ceea ce privește sinteza metanolului, în prezent, există două procedee de joasă presiune, și anume procedeul ICI și procedeul Lurgi, care prezintă o eficiență energetică sporită, în comparație cu procedeele convenționale. Procedeul ICI folosește un reactor adiabatic, cu pat fix, în care răcirea produselor se realizează prin injecția de gaz de sinteză rece, iar procedeul Lurgi folosește un reactor multitubular, răcit cu apă. Compania danează Haldor Topsoe a introdus un nou reactor, cu curgere radială, iar compania Chem-Systems a pus la punct un nou procedeu, în care sinteza decurge în fază lichidă. Toate procedeele și reactoarele noi prezintă importante avantaje economice.
Deși numărul mare de procedee Fischer-Tropsch îmbunătățite și gama foarte largă de catalizatori cercetați reflectă o

Tabelul 4

Procedeul	Hidrogen, %	Oxid de carbon, %	Bioxid de carbon, %	Metan, %
Koppers-Totzek	32—29	55—56	11—9	—
Lurgi Slagger	28	61	3	8
U-gas	45	36	16	2
Saarberg Otto	31	58	9	—
Texaco	28	46	12	1
Winkler	35	52	9	3
Shell-Koppers	29—30	64—62	4—7	—

amplă preocupare, pentru obținerea olefinelor din cărbuni, nu toate sînt experimentate suficient, pentru a obține datele necesare unei analize economice efective. Cu toate acestea, o serie de specialiști au făcut amănunțite studii de eficiență, ajungînd la concluzia că, la nivelul prețurilor anului 1980, prețul etilenei din cărbune, incluzînd o durată de amortizare a instalației de șase ani, revine la 550—710 $/t, față de prețul pieții din anul 1980, iar al etilenei obținute din fracțiuni petroliere, la 550 $/t.

Din studiile de fezabilitate efectuate, rezultă că, la nivelul anului 1990, etilena din cărbune devine competitivă cu cea din fracțiuni petroliere, așa încît, în ultimul deceniu al acestui secol, se apreciază că astfel de procedee vor fi industrializate, pe scară largă, în țările care dispun de zăcăminte suficiente de cărbuni, de gaze naturale, de lemn și chiar de deșeuri organice menajere.

Hydroc. Proc. 5 — 1983.

M.L.

Obținerea motorinei din gaze naturale

Compania nord-americană Gulf Oil a pus la punct un interesant procedeu, pentru obținerea motorinei necesare funcționării motoarelor Diesel, folosind ca materie primă, gazele naturale. Acest procedeu, denumit Gulf-Badger, constă din reformarea gazelor naturale la gaze de sinteză și din conversia acestora, la un amestec de hidrocarburi lichide, cu ajutorul unei reacții de tip Fischer-Tropsch. Procedeul de sinteză a hidrocarburilor lichide din gaze de sinteză este puternic exotermic, situație ce a generat necesitatea realizării unui reactor special, de tip schimbător de căldură, cu fascicul tubular, care să asigure preluarea optimă a căldurii degajate. Catalizatorul folosit este nou și asigură atît un grad de conversie satisfăcător al oxidului de carbon la hidrocarburi, cît și o selectivitate ridicată, la formarea de hidrocarburi C_5 și superioare acestora. Condițiile de lucru realizate în instalația pilot au fost următoarele:

Temperatura, °C	220—225
Presiunea	17 at
Raportul H_2:CO	1,5—2

Gradul de conversie a oxidului de carbon este de 40—60%, la o trecere.

Selectivitatea în C_5 este de peste 70% din carbonul reacționat.

Din proces, rezultă o gamă largă de hidrocarburi, în majoritate parafine liniare, mici cantități de olefine și de compuși oxigenați.

În produsele de reacție, nu există hidrocarburi aromatice sau compuși cu sulf sau cu azot. Produsele rezultate pot fi prelucrate, în instalațiile existente, în rafinării. Compoziția produselor de reacție este următoarea:

Metan, %	13,7
C_2H_4—C_4H_{10}, %	11,6
C_5—C_8, %	25,4
C_9—C_{20}, %	33,4
C_{21}, %	14,2
Compuși oxigenați	1,7

Pe baza rezultatelor încurajatoare, obținute în instalația pilot, s-a trecut la realizarea unei instalații semiindustriale, care va permite culegerea tuturor parametrilor necesari pentru proiectarea unei instalații industriale. Această instalație va produce 15 barili de benzină pe zi, 15 barili de motorină pe zi și 7 barili de hidrocarburi superioare pe zi. Instalația semiindustrială va fi echipată și cu utilajele necesare separării fracțiunilor de hidrocarburi, precum și cu tot echipamentul de automatizare, necesar stabilirii parametrilor optimi de lucru, inclusiv cu un calculator, în timp real. Cu acest prilej, se va stabili și necesarul de forțe de muncă pentru operarea unei instalații industriale, precum și eventualele măsuri suplimentare de tehnică a securității și de protecție a muncii.

Hydroc. Proc. 5/1983.

M.L.

Un nou procedeu pentru obținerea etilenglicolului din gazele de sinteză

Compania nord-americană Monsanto a elaborat un procedeu catalitic nou, pentru obținerea directă a etilenglicolului din oxid de carbon și hidrogen. Problema cheie a noului procedeu constă din folosirea unui sistem catalitic multicomponent, care permite, în final, adiția oxidului de carbon la formaldehidă, cu formarea directă de oxid de etilenă. Cercetări în această direcție au fost efectuate, în ultimii ani, de mai multe companii dar rezultatele obținute nu au permis industrializarea procedeelor elaborate, întrucît implicau presiuni de lucru foarte ridicate și cantități foarte mari de rodiu, drept catalizator.

Procedeul Monsanto prezintă avantajul că, din metanolul rezultat din gazul de sinteză prin oxidare, se obține formaldehida, care se combină cu oxidul de carbon, formînd etilenoxidul, la presiuni mult mai reduse, în prezența unor catalizatori metalici mult mai ieftini decît cei folosiți, de obicei, în procesele de oxosinteză.

De altfel, perfecționarea proceselor de oxosinteză, care constituie, în prezent, pe plan mondial, obiectivul principal al activității de cercetare, în domeniul chimiei organice, se reflectă și în procedeele de obținere a metanolului. Pe această linie, ar trebui subliniat faptul că, la Unversitatea din California, s-a realizat un nou catalizator, pe bază de paladiu, pe suport de oxid de lantan, care are o activitate superioară catalizatorului convențional, pe bază de oxizi de cupru și de zinc, și o activitate specifică de 10—15 ori mai mare decît catalizatorii pe bază de paladiu, pe suport de silice. În plus, noul catalizator nu permite formarea de produse secundare nedorite, cum ar fi, de exemplu, dimetileterul.

Exemplul menționat, împreună cu cele din notele anterioare, nu fac decît să confirme uriașele posibilități, pe care le oferă societății activitatea de cercetare în domeniul chimiei, în perioadele de răscruce a evoluției acestora, cînd, pe plan mondial, s-a ajuns la concluzia că țițeiul tinde să devină tot mai greu accesibil, ca sursă de hidrocarburi, acestea trebuind a fi obținute din alte surse naturale, ale căror rezerve sînt mult mai mari (cărbuni, biomasă, gaze naturale etc.). Încă o dată, în plus, se confirmă afirmația că posibilitățile chimiei, de a transforma materiile prime, de care dispune, în produsele de care omenirea are nevoie, sînt, practic, nelimitate.

ECN nr. 1078/1983. M.L.

În obținerea polipropilenei s-au pus la punct procedee de generația treia

Compania italiană Montedison a pus la punct un nou procedeu de obținerea polipropilenei, care prezintă avantaje importante, din punctul de vedere al costului investiției specifice și a consumului de energie, în comparație cu procedeul de obținere a polipropilenei de generația a doua, care, la rîndul său, datorită unui catalizator foarte activ, a permis reducerea importantă a costurilor de fabricație, față de procedeul din prima generație.

Polipropilena obținută prin procedeul nou, de a treia generație, rezultă sub formă de granule sferice, în acest procedeu nemaifiind necesară faza finală de peletizare.

Noul procedeu permite obținerea a 20—30 kg polipropilenă pe gram de catalizator pe suport, față de 10—15 kg, cît permite procedeul din generația a doua, și față de sub 1 kg, cît permite procedeul din generația întîi.
Acest spectaculos progres a grăbit introducerea procedeului din generația a treia, în instalațiile de polipropilenă existente, ce au fost trecute, de la generația întîi, la generația a doua, în urmă cu numai cîțiva ani. Pe această linie, instalația de polipropilenă de generația a doua, de la Brindisi, a fost trecută pe noul procedeu, mărindu-se, cu acest prilej, capacitatea de producție, de la 70 000 la 75 000 t/an. În cursul semestrului II, 1983, o altă instalație de generația a doua, de 70 000 t/an, va fi trecută pe generația a treia, prilej cu care își va mări, de asemenea, capacitatea de producție, cu încă 5 000 t, iar vechea instalație, de la Terni, va fi trecută, pînă la sfîrșitul acestui an, de la generația întîi, la generația a doua, mărindu-i-se, astfel, capacitatea de producție, la 80 000 t/an.
Avantajele pe care le prezintă noul procedeu, de generația a treia, a determinat această companie să preconizeze construirea unei noi instalații de polipropilenă, la Feluy, în Belgia, cu o capacitate de producție de 100—150 000 t/an, care, se apreciază, că va fi pusă în funcțiune în anul 1985.
Noul procedeu constă, în principal, din realizarea procesului de polimerizare în două reactoare, din care primul asigură polimerizarea, în fază lichidă, iar cel de-al doilea în fază gazoasă. În acest procedeu, nu mai sînt necesare fazele și utilajele corespunzătoare pentru următoarele operații, utilizate în procedeul din prima generație, și anume: separarea catalizatorului, recuperarea și purificarea monomerului nereacționat, separarea izomerului atactic, granularea polimerului etc.
Ca urmare, în comparație cu procedeul de polimerizare din prima generație, valoarea investiției se reduce la jumătate, consumul de energie electrică se reduce, cu 30%, iar cel de abur, cu 90%.
În aceste condiții, se apreciază că prețul de cost al polipropilenei obținute prin procedeul nou, de generația a treia, se reduce, cu 30%, față de cel realizat prin procedeul din prima generație.
Un alt avantaj, apreciat va fi deosebit de important pentru noul procedeu, constă în faptul că acesta permite utilizarea unei propilene de concentrație mai mică (95%) și, în unele cazuri, chiar a unei propilene de 70%, față de procedeele convenționale, care impun utilizarea unei propilene, cu o concentrație minimă de 99%.
Noul procedeu prezintă, de asemenea, avantajul că este foarte flexibil, permițînd obținerea unei game largi de homopolimeri sau copolimeri.
Cercetările întreprinse de compania Montedison au dus la concluzia că anumite sorturi de polipropilenă armată sau prelucrată cu anumiți adjuvanți poate concura cu polimeri mult mai costisitori, ca acrilonitril-butadien-stirenul, policarbonați sau polifenilen-oxizi.
Experiența acumulată de companie, în realizarea unor noi catalizatori de polimerizare, superactivi, a permis și realizarea unor noi catalizatori, pentru obținerea cauciucului etilenpropilenic, care vor fi introduși, în acest an, în instalația de la Ferrara.
ECN nr. 1078/1983.

M.L.

Purificarea gazelor reziduale de sulf, praf și fluor

Fabricarea anozilor de cărbune, care se utilizează în industria aluminiului, necesită temperaturi înalte (1400°C) de combustie a cocsului, antracitului, cocsului de petrol și negrului de fum, iar ca lianți se utilizează smoala și gudronul. Fluxul de gaze reziduale generate în această operație conține cantități importante de gudron, praf, sulf și fluor. În consecință, înainte de a fi evacuate în atmosferă gazele reziduale trebuie să fie purificate. În acest scop, Vereinigte Aluminiumwerke AG (VAW), din R. F. Germania, a pus la punct un sistem de curățire a gazelor, uscat. Acesta este compus dintr-un răcitor cu pulverizare, două precipitatoare electrostatice și o secție finală de curățire a gazului. Gudronul, fluorul și sulful sînt separate prin condensarea gudronului într-un răcitor cu evaporare; această operație este uscată. Gudronul separat este îndepărtat în cele două precipitatoare electrostatice, de unde curge într-un colector încălzit și, în final, este reintrodus în procesul de producție.
În scruberul de gaze, contaminanții gazoși rămași, în special fluorul, sînt absorbiți pe un aditiv (alumină, Al_2O_3). Viteza de adăugare a aluminei este reglată în funcție de compoziția gazelor reziduale și este agitată în reactor pentru a asigura o absorbție optimă. Gazele, înainte de a fi evacuate, trec printr-un precipitator electrostatic orizontal, pentru a se îndepărta orice particulă.
Sulphur, nr. 165, mart.-april. 1983, p. 42.

L.B

Îndepărtarea sulfului cu ajutorul celulelor electrochimice cu membrane

Atît precipitatoarele electrostatice, cît și cele cu membrană sînt mult utilizate în industrie și o combinare a acestora poate fi o metodă necostisitoare de îndepărtare a sulfului din gazele reziduale. Celulele electrochimice cu membrane pot îndepărta și componentul cel mai acid din gazele reziduale, respectiv hidrogenul sulfurat. Celula propusă cuprinde o serie de plăci ceramice foarte subțiri, în jurul cărora există un cîmp electric. Datorită acestui cîmp electric, hidrogenul sulfurat din flux este aparent atras spre membrane și ulterior descompus în hidrogen și sulf. Hidrogenul rămîne în fluxul de gaz, în timp ce sulful trece prin membrană și apoi este condensat și recuperat într-o formă foarte pură. Din experiențele făcute s-a putut estima că un astfel de sistem montat la o instalație de gazificare a cărbunelui de 10 000 t/zi va costa 15 mil. dolari, în timp ce un sistem convențional va costa 160 mil. dolari. Acest procedeu poate fi aplicat și pentru îndepărtarea bioxidului de sulf din gazele reziduale.
Sulphur, nr. 165, mart.-april. 1983, p. 43.

L.B.

Recuperarea argintului din soluțiile utilizate în fotografii

Societatea britanică Photographic Silver Recovery a pus la punct un aparat — Silverking Multifix care permite recuperarea argintului din soluțiile de fixare utilizate în fotografia monocromă sau în culori și care cuprinde sau nu un produs de albire.
El constă în esență dintr-o celulă de electrodepunere legată la recipientul care conține soluția și al cărui catod are o capacitate maximă de 3 kg argint. Circularea produsului în interiorul aparatului este reglată de un ceas care oprește automat operațiile la sfîrșitul ciclului. Cînd ciclul s-a terminat se deschide o supapă cu selenoid pentru a se goli celula de electrodepunere și pentru a se împiedica dizolvarea argintului recuperat.
Inf. chim. nr. 223 mart. 1982, p. 111.

L.B.

Un nou liant pentru vopsele

Un nou liant pentru vopsele pe bază de ulei de pește a fost pus la punct de Institutul de sinteză organică de la Blachownia Slaska. Acest liant, denumit Rybol, prezintă o mare putere de penetrare și de adeziune; el usucă repede. Vopselele cu Rybol absorb și emulsionează particulele de apă ale suportului; această proprietate permite să fie aplicate pe suporturi umede. Acest produs este convenabil, în special, pentru vopselele de lemn și metal care trebuie să asigure o protecție anticorosivă.
Inf. chim. nr. 223, mart. 1982, p. 113.

L.B.

Conversia directă metan/etilenă

Un procedeu care permite conversia metanului în etan, etilenă, acetilenă și alte produse condensate a fost pus la punct de Universitatea din California de Sud (USC). Conform unui studiu de fezabilitate realizat de Kinetics Technology International (Pasadena), acest procedeu permite randamente de conversie de aproximativ 85%. Procedeul se bazează pe reacția dintre metan și clor într-o flacără la 1 530°C, urmată de călirea extrem de rapidă a produselor de reacție pe schimbătoarele de căldură plasate în interiorul reactorului. Mărind raportul metan/clor, precum și temperatura și presiunea de reacție, se favorizează formarea etilenei în detrimentul

etanului. După separare, gazul care nu a reacţionat şi clorul din care o parte este convertită în HCl, pot fi reciclate. Comparînd această cale originală de obţinere a olefinelor cu procedeul clasic de vapocracare, se poate vedea că acest procedeu devine foarte interesant în ţările unde este disponibil clorul.

Inf. chim. nr. 223, mart. 1982, p. 125.

L.B.

Un nou îngrăşămînt cu fosfor

Majoritatea îngrăşămintelor cu fosfor utilizate în prezent sînt obţinute prin procedeul umed, care conduce la un produs în care P_2O_5 se găseşte într-o formă hidrosolubilă, datorită eficacităţii superioare a produsului şi economicităţii procedeului. Se ştie, de exemplu, că unele îngrăşăminte cu fosfor şi unii fosfaţi măcinaţi au aproape acelaşi efect asupra culturilor cu superforfaţii, deşi nu conţin P_2O_5 solubil. De asemenea, se ştie că îngrăşămintele care conţin compuşi cu fosfor solubili în apă nu sînt foarte eficace asupra tuturor culturilor.

Din această cauză, Polimex-Cekop şi Institutul de inginerie chimică de la Universitatea tehnică din Varşovia au efectuat cercetări în laborator şi staţii-pilot pentru a produce o nouă calitate de îngrăşămînt cu fosfor direct prin acţiunea SO_3 asupra mineralului cu fosfor într-un sistem bifazic. Încercările făcute pe diverse tipuri de soluri cu acest îngrăşămînt au demonstrat că are aceeaşi eficacitate cu superfosfaţii tripli în solurile acide şi dau aceleaşi rezultate cu fosfaţii măcinaţi în solurile bazice. De asemenea, acest îngrăşămînt a fost încercat în climat tropical şi s-a constatat că este foarte eficace pentru culturile de orez şi conduce la randamente echivalente cu cele obţinute cu superfosfaţii tripli în solurile cu un *p*H mai mic de 6, deficient în fosfor şi sulf.

Inf. chim. nr. 226, iun. 1982, p. 91.

L.B.

·cooperare-dezvoltare

Cea mai mare instalaţie de recuperare a sulfului va fi construită în U.R.S.S., la Astrakhan, de către societatea Technip din Franţa. Această instalaţie, face parte dintr-un proiect vast de recuperare a sulfului, şi va trata 6 mrd. m^3/an gaze acide cu un conţinut de 38% hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon pentru a produce gaz industrial, condensate (hidrocarburi lichide) şi 9 000 t/zi sulf elementar.

Sulphur nr. 165, mart.-april. 1983, p. 14.

L.B.

O nouă instalaţie de desulfurare a gazelor necondensabile se va construi la Centrala electrică geotermală de la Bottlerock, California. Instalaţia va utiliza procedeul Holmes-Stretford, prin care gazul care trebuie purificat este spălat în contracurent, într-un absorber, cu o soluţie alcalină, care conţine săruri de vanadiu şi acid antrachinondisulfonic. Astfel, hidrogenul sulfurat este convertit în sulf elementar într-o singură treaptă. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1984.

Sulphur, nr. 165, mart.-april. 1983, p. 15.

L.B.

Filiala din R. F. Germania a Societăţii Davy Mc Kee va construi în Austria o instalaţie pentru recuperarea sulfului după procedeul Claus. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985, va utiliza procedeul Wellman-Lord a lui Davy şi va putea să recupereze pînă la 20 000 t/an sulf din gazele reziduale de la rafinării, pentru a le converti în sulf pur de calitate Claus.

ECN nr. 1066, ian. 1983, p. 21.

L.B.

În Suedia, societatea Alby Klorat a anunţat extinderea instalaţiei sale de clorat de la Alby, care are o capacitate de 55 000 t/an clorat de sodiu şi 10 000 t/an clorat de potasiu. În anul 1985, la intrarea în funcţiune a noii instalaţii, se va ajunge la o capacitate de 750 000 t/an pentru cloratul de sodiu şi la 15 000 t/an pentru cloratul de potasiu; cloratul de sodiu se utilizează în industria de hîrtie, iar cloratul de potasiu în industria de chibrituri.

ECN nr. 1076, april. 1983, p. 22.

L.B.

În Anglia, Societatea Albright and Wilson va investi 5,5 mil. lire pentru îmbunătăţirea eficienţei şi productivităţii instalaţiilor de detergenţi şi de materiale active de suprafaţă. În anul 1984, vor intra în funcţiune două noi instalaţii de sulfonare, echipamente pentru controlul automat al proceselor, instalaţii noi de amestecare şi formulare şi noi dispozitive de peletizare. Unul dintre noile reactoare de sulfonare va încorpora un procedeu nou al lui Albright and Wilson, care va duce la o creştere a capacităţii de prelucrare, o reducere a cheltuielilor de investiţii şi a cheltuielilor de exploatare şi o îmbunătăţire a factorilor privind mediul înconjurător.

Sulphur nr. 165, mart.-april. 1983, p. 12.

L.B.

Societatea Krebs din Franţa împreună cu societatea Industrija Hemyskih Projzvoda din R.S.F. Iugoslavia vor construi o instalaţie de acid sulfuric, cu o capacitate de 627 000 t/an, şi una de acid fosforic, cu o capacitate de 240 000 t/an P_2O_5, pentru societatea Industries Chimiques du Senegal. Ambele instalaţii vor intra în funcţiune în anul 1984. Deşi cererea mondială de acid fosforic este în scădere, în Africa de vest se prevede o creştere a cererii cu aproximativ 80 000 t/an în 1985–1986.

Sulphur nr. 165, mart.-april, 1983, p. 15.

L.B.

În India, Societatea FACT va construi o instalaţie de caprolactamă care va avea o capacitate de 50 000 t/an. Această instalaţie va intra în funcţiune în anul 1987 şi va extinde instalaţia de caprolactamă existentă la Udyogamandal, care are o capacitate de 20 000 t/an. Noua instalaţie va include hidrogenarea benzenului şi producerea sulfatului de hidroxilamină ca parte a procesului de fabricare a caprolactamei. Se vor mai obţine 225 000 t/an sulfat de amoniu, ca produs secundar.

Sulphur nr. 165, mart.-april. 1983, p. 15.

L.B.

Societatea Lurgi Corporation din S.U.A., va construi în Egipt, la est de Alexandria, o instalaţie de cloralcalii pentru o fabrică de hîrtie. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1984 şi va fi prima din Egipt care va utiliza tehnologia cu celulă cu membrană. Cele 9 t/zi clor lichid şi 10,1 t/zi sodă caustică vor fi utilizate pentru albirea hîrtiei şi pentru consumul intern al fabricii.

ECN nr. 1076, april. 1983, p. 21.

L.B.

În Libia, la Sirte se va construi un complex de îngrăşăminte care va cuprinde două instalaţii de amoniac, cu o capacitate de 1 350 t/zi, una de uree, cu o capacitate de 1 740 t/zi, una de sulfat de amoniu, cu o capacitate de 300 t/zi, una de acid sulfuric, cu o capacitate de 500 t/zi, şi două de îngrăşăminte complexe NPK, cu o capacitate de 500 t/zi. Complexul va intra în funcţiune în anul 1987.

Sulphur nr. 165, mart.-april. 1983, p. 15.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Comparaţie între comportarea la adsorbţie a unui cărbune activ şi cea a unui sorbent polimeric faţă de p-nitrotoluen. Lucrarea se ocupă cu o cercetare comparativă a adsorbţiei la echilibru a p-nitrotoluenului pe un cărbune activ şi cea a unui sorbent polimeric Y 29 pe bază de polistiren-polidivinilbenzen, la două temperaturi diferite (20 şi 50°C). Pentru evaluarea măsurătorilor s-au folosit izotermele de adsorbţie ale lui Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson şi Jossens-Prausnitz. Au fost determinate constantele şi devierile standard. La 20°C, devierile sînt în principiu mai mari decît la 50°C. Cele mai bune echilibre de adsorbţie au fost obţinute cu relaţiile lui Redlich-Peterson, respectiv Langmuir; cu celelalte două relaţii devierile au fost mai mari. Diferenţe apreciabile au fost găsite la proprietăţile de sorbţie ale cărbunelui activ şi ale sorbentului polimeric. Constanta Henry pentru cărbunele activ este de 50—60 de ori mai mare decît pentru sorbentul polimeric. Şi sarcina la saturare este de trei ori mai mare. Din parametrii izotermelor reiese că pentru producţia de apă potabilă, cărbunele activ este preferabil cînd trebuie prelucrată apă brută cu relative mici cantităţi de impurităţi.

RADEKE, K.-H., RESCHKE, G., TZSCHEUTSCHLER, E. şi GELBIN, D., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 5, mai 1983, p. 253—255.

E.B.

Vîscozităţile unor soluţii apoase de acizi alcanoici. Într-un articol anterior a fost investigată influenţa ionilor alcanoat asupra structurii apei, prin măsurarea vîscozităţilor soluţiilor apoase şi s-a conclus că influenţa ionilor alcanoat nu provine din hidratarea grupelor carboxilat ci din hidratarea hidrofobă a grupelor alchil. În continuare, au fost determinate la diferite temperaturi vîscozităţile unor soluţii apoase de acizi alcanoici, inclusiv acidul formic, şi s-au calculat coeficientul B de viscozitate şi dependenţa acestui coeficient B de temperatură, dB/dT. Pe baza coeficienţilor B şi dependenţei lor de temperatură se discută influenţele acizilor alcanoici asupra structurii apei.

MIYAJIMA, K., SAWADA, M. şi NAKAGAKI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, nr. 3, mart. 1983, p. 827—830.

E.B.

Densităţile şi vîscozităţile amestecurilor binare de metansulfamide cu alcooli alifatici. Proprietăţile termodinamice ale amestecurilor binare de lichide care conţin specii asociate, în general, sînt afectate de diverse efecte intermoleculare ca schimbările în echilibrul asociaţiilor moleculare şi efectele structurale care apar din diferenţele de dimensiune şi conformaţie ale componentelor moleculelor. Lucrarea cuprinde un studiu comparativ al proprietăţilor amestecurilor de alcooli alifatici (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol şi 2-metil-2-propanol) cu N-metilmetansulfamidă şi N, N-dimetilmetansulfamidă, în scopul elucidării rolului protonului din NH în determinarea proprietăţilor amestecurilor. Din date experimentale s-au calculat excesele de volum, vîscozitatea şi energia de activare Gibbs. Pe baza acestor rezultate, s-au discutat interacţiunile moleculare din amestecuri şi s-a evaluat efectul lungimii şi ramificării lanţului alchil din sistemele de alcooli.

PIKKARAINER, L., Finn. Chem. Lett., nr. 3—4, 1983, p. 59—62 şi 63—67

T.S.

Procesul de salifiere în sistemele de cloruri a metalelor alcaline. În practica separării din soluţii sub formă cristalină a unor săruri solubile, salifierea reprezintă de multe ori, o metodă eficientă. Pe această linie, a fost cercetat efectul de salifiere produs de adaosul de clorură de litiu în sistemele apoase formate din sărurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Acţiunea de factor activ de salifiere a LiCl scade progresiv în seria

$$Na^+ \longrightarrow K^+ \longrightarrow Rb^+ \longrightarrow Cs^+ \longrightarrow Sr^+ \longrightarrow Mg^+$$

LOMTEVA, S. A. şi KIDÎNOV, M. K., J. Neorg. Him., 28, nr. 5, mai 1983, p. 1294—1298.

G.G.

Viteza de descompunere a diizobutilditiocarbamatului de sodiu în soluţii apoase. Cercetări recente au sugerat că volatilitatea chelaţilor metalici cu diizobutiltiocarbamat poate fi exploatată pentru determinarea metalelor prin cromatografie de gaze. Utilizarea diizobutiltiocarbamatului ca agent de chelare depinde de stabilitatea în soluţie şi de extractibilitatea sa în solvenţi organici. Lucrarea are ca obiectiv studiul comportării la descompunere a Na(DIBDTC), în soluţie apoasă şi extractibilitatea acidului corespunzător în clorură de metilen. S-a constatat că viteza de descompunere a Na(DIBDTC) este dependentă de concentraţie, fiind mai rapidă în soluţii foarte diluate şi este proporţională cu valoarea *p*H-ului. De asemenea, se observă că distribuţia lichid-lichid a acidului diizobutiltiocarbamic între faza organică (CH_2Cl_2) şi cea apoasă este dependentă de *p*H.

RIEKKOLA, M. L. şi SILEN, H., Finn. Chem. Lett., nr. 3—4, 1983, p. 68—73.

T.S.

Studii spectroscopice pe specii chimice metastabile. Tehnica spectroscopiei în domeniul picosecundelor permite elucidarea mecanismelor diverselor procese chimice, fizice şi biologice. Prin intermediul acesteia se pot obţine date detaliate pentru identificarea speciilor metastabile şi stărilor de tranziţie şi, de asemenea, pentru stabilirea cineticii de dezintegrare. Autorii descriu un sistem laser utilizat în acest scop şi prezintă mai multe aplicaţii. Acestea includ studii asupra generării fotochimice a biradicalilor trimetilenmetan din azoderivaţi, dinamica de relaxare a stării de excitare a *p*-dimetilaminobenzonitril şi fotodisocierea compuşilor haloaromatici. Din exemplele de reacţii organice fotoiniţiate discutate, este evident că spectroscopia de absorbţie şi emisie în domeniul picosecundelor furnizează date precise asupra fenomenelor care au loc în acest timp ultrascurt, dînd posibilitatea înţelegerii reacţiei chimice studiate, la nivel molecular.

HILINSKI, E. F. şi alţii, Can. J. Chem., 61, nr. 5, mai 1983, p. 999—1006.

T.S.

Fotochimia acetilenei. Se prezintă un studiu asupra fluorescenţei şi fotochimiei acetilenei, iniţiate prin absorbţia luminii în UV de vid. Procesul fotochimic primar constă din formarea de $C_2 + H_2$ (1), $C_2H + H$ (2) şi unei acetilene metastabile (3). Randamentul cuantic al procesului (1) este aproximativ 0,1, iar cel al procesului (2) 0,06 la 1849 Å şi 0,3 la 1470 Å. Acetilena metastabilă fie reacţionează cu acetilena în starea de bază pentru a produce diacetilenă, fie este dezactivată prin ciocnire cu pereţii, cu gaze inerte sau prin fluorescenţă. Cînd acetilena este expusă la o lungime de undă incidentă sub 1305 Å, se observă o emisie discontinuă în regiunea 4 000—6 000 Å. Această emisie este atribuită unui radical etenil excitat electronic.

OKABE, H., Can. J. Chem., 61, nr. 5, mai 1983, p. 850—855.

T.S.

Interacţiuni solut-solvent în soluţii multicomponente de electroliţi. Literatura raportează puţine date privind interacţiunile solut-solvent din soluţiile multicomponente de electroliţi. Obiectul studiului este de a investiga aceste interacţiuni la cîteva soluţii multicomponente implicînd electroliţi 1:1 în apă, pe baza datelor de viscozitate. Determinările de viscozitate s-au efectuat la 30°C, iar valorile obţinute au fost analizate prin intermediul ecuaţiei Jones-Dole. Rezultatele au fost interpretate în funcţie de mărimea coeficientului B din ecuaţie. S-a constatat că pentru toate sistemele studiate, valorile B sînt pozitive, cu excepţia sistemului $H_2O + LiCl + KCl$, în care KCl nu are capacitatea de a disturba structura litiului puternic hidratat.

BLOKHRA, R. L. şi KUMAR, S., J. Indian. Chem. Soc., 60, nr. 1, ian. 1983, p. 27—29.

T.S.

Studii voltametrice ale Fe(III), Co(II) şi Ni(II) din topituri de uree şi tiouree. Ureea, tioureea şi derivaţii lor au o largă utilizare în agricultură, vulcanizarea cauciucurilor, electrodepunerea metalelor, inhibarea

coroziunii, industria polimerilor şi cea textilă. Lucrarea se ocupă de stabilirea condiţiilor pentru oxido-reducerea Fe(III), Co(II) şi Ni(II) în uree şi tiouree la 145 şi, respectiv, 195°C, cu diferiţi electrozi solizi staţionari, în scopul de a elucida unele aspecte ale inhibării coroziunii şi mecanismul procesului. Valorile Q ale oscilogramelor Fe(III), Co(II) şi Ni(II) au fost măsurate şi interpretate în corelare cu polarogramele obţinute prin polarizare directă şi inversă. S-au utilizat electrozi de platină, grafit şi oţel. Diferenţele de potenţial observate între cuplul platină şi grafit, în prezenţa a 0,1 M $LiClO_4$ în uree şi tiouree, sînt 0,045 şi respectiv, 0,015 V.

BANSAL, K. K. şi ANAND, M. L., J. Indian. Chem. Soc., **60**, nr. 1, ian. 1983, p. 33—36.

T.S.

Modelarea cineticii procesului de sulfonare omogenă a toluenului. S-a cercetat, pentru prima dată, cinetica procesului de sulfonare omogenă a toluenului în sistemul acid sulfuric-acid *n*-toluensulfonic-apă, care constituie mediul folosit în realizarea industrială a procesului. Folosind metoda atomilor marcaţi, la temperatura de 298 K, au fost determinate valorile constantelor vitezei de sulfonare a toluenului şi s-a stabilit că influenţa pe care o exercită concentraţia acidului sulfonic asupra cineticii procesului nu poate fi explicată numai prin diluarea sistemului de sulfonare. A fost elaborat un model matematic care descrie cinetica procesului de sulfonare omogenă a toluenului.

OCERETOVÎI, A. S. şi GNEDIN, B. G., Izv. Vissih. Ucebn. Zavod., Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 4, apr. 1983, p. 407—410.

G.G.

Studiul reacţiei celulozei cu acid iodacetic şi analiza termogravimetrică a produselor. Lucrarea prezintă un studiu asupra cineticii reacţiei celulozei cu acid iodacetic şi descompunerii termice a produselor rezultate. Gradul de substituţie a fost obţinut prin determinarea procentului de iod. S-au calculat constantele de viteză şi diferiţi parametri termodinamici ai reacţiei de esterificare, presupunînd că reacţia este de ordinul doi. Cinetica pirolizei celulozei iodacetilate a fost stabilită pe baza datelor de termogravimetrie izotermă. Utilizînd două metode diferite, s-au calculat energiile de activare pentru degradare şi, de asemenea, entropiile şi energiile libere corespunzătoare. S-a constatat că, odată cu creşterea gradului de substituţie, energia şi entropia de activare scad, în timp ce energia liberă de activare rămîne constantă.

PRABHA, V. şi alţii, J. Indian Chem. Soc., **60**, nr. 1, ian. 1983, p. 37—41.

T.S.

Studii cinetice asupra reacţiilor radicalilor OH cu fluoretanii. Reacţiile radicalilor hidroxil cu hidrocarburile halogenate se bucură de un interes considerabil, datorită rolului important pe care-l au în combustie şi chimia atmosferei. Autorii prezintă un studiu cinetic al reacţiilor radicalilor OH cu o serie de fluoretani, în fază gazoasă. Radicalii OH au fost generaţi prin fotoliză fulger a vaporilor de apă în UV îndepărtat ($\lambda > 165$ nm) şi detectaţi prin tehnica absorbţiei radiaţiei de rezonanţă la 308,15 nm. Se discută o corelaţie empirică, stabilită între constantele de viteză pentru alcani şi fluoralcani, frecvenţele medii ale legăturilor echivalente C-H şi energiile de disociere ale legăturilor. Se estimează pe baza acestei corelaţii, valori plauzibile pentru energiile de disociere a legăturilor din CH_3CHF-H, CH_2FCHF-H, CF_3CHF-H şi CHF_2CF-H şi entalpiile de formare în fază gazoasă la 298 K, pentru radicalii $CH_3\dot{C}HF$ şi $CF_3\dot{C}HF$.

MARTIN, J. P. şi PARASKEVOPOULOS, G., Can. J. Chem., **61**, nr. 5, mai 1983, p. 861—865.

T.S.

Cercetări catalice şi structurale asupra suporturilor pentru catalizatori de metale nobile pentru arderea ulterioară a substanţelor dăunătoare. Problemele legate de o poluare crescîndă a mediului înconjurător de către gaze reziduale antropogene nu pot fi rezolvate fără introducerea de catalizatori pentru o ardere ulterioară a substanţelor dăunătoare. Asemenea catalizatori trebuie să aibă: o mare activitate faţă de o grupă cît mai mare de substanţe reziduale; stabilitate termică şi viaţă lungă, precum şi capacitate de regenerare; un preţ convenabil. În diferite ramuri industriale, pentru purificarea gazelor industriale se folosesc două grupe de catalizatori: catalizatori oxidici din metale nenobile şi catalizatori din metale nobile. Prima grupă, cu toată activitatea iniţială bună, au viaţă prea redusă, aşa că nu se poate renunţa la catalizatorii din metale nobile pentru înlăturarea substanţelor dăunătoare prin combustie. Autorii au cercetat factorii care influenţează activitatea şi stabilitatea suporturilor pentru catalizatori de metale nobile pentru a se putea găsi căi pentru o micşorare a conţinuturilor de metale nobile. Totodată au fost dezvoltate metode pentru caracterizarea catalitică şi structurală a catalizatorilor. Sistemele catalitice alese au fost $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ şi $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Ele au fost preparate prin scufundarea aluminei active în soluţie de sare de metal nobil. Ca parametri au fost urmăriţi: tipul componentei în care s-a scufundat alumina activă; tipul suportului; modul de imbibare; felul tratamentului prealabil şi al reducerii, respectiv al dării formei granulelor. Activitatea catalitică legată de oxidarea de CO şi *n*-heptan a fost determinată prin măsurarea temperaturii reacţiei într-o aparatură de termoanaliză diferenţială şi — în cazul *n*-heptanului — prin măsurarea vitezei de reacţie într-un reactor cu flux. Activitate catalitică mai bună s-a constatat la platină decît la paladiu. La încercarea de a găsi corelaţii între activitatea catalitică şi proprietăţi structurale s-a putut stabili o legătură între activitate şi „platina solubilă".

SPINDLER, H., WEISSENBORN, H. şi MEYE, H., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 5, mai 1983, p. 246—250.

E.B.

Catalizatorii metalocomplecşi heterogeni folosiţi în procesele de sinteză organică pe bază de oxid de carbon. În actuala conjunctură energo-economică, cînd se impune din ce în ce mai pregnant necesitatea trecerii unei serii de procese de sinteză organică pe combustibili solizi, respectiv pe CO, o problemă de importanţă fundamentală o constituie găsirea unor catalizatori adecvaţi pentru procesele de sinteză pe bază de CO. Se prezintă bazele teoretice ale catalizei în prezenţă de CO şi se dau caracteristicile unor noi grupe de catalizatori metalocomplecşi, în majoritatea lor, pe bază de rodiu, lantan şi metale de tranziţie.

LISICIKIN, G. V. şi IUFFA, A. I., Him. Prom., nr. 5, mai 1983, p. 37—42,

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

Folosirea spectroscopiei în infraroşu a lui Fourier pentru detectare şi identificare în cromatografie prin permeaţiune de gel. Cromatografia prin permeaţiune de gel (GPC) a dobîndit o mare însemnătate în practica analitică din industria lacurilor şi vopselelor. Pentru detectare se folosesc refractometre diferenţiale (detectoare RI) şi detectoare UV cu lungime de undă variabilă. Spectroscopia în IR este pe de altă parte o metodă foarte eficace pentru clasificarea şi identificarea diferitelor materiale. Combinarea cromatografiei prin permeaţiune de gel cu spectrometria modernă Fourier-Transform-IR (FTIR) reprezintă o modalitate eficace pentru analiza unor probleme complexe. Astfel, spectrometrul FT IR folosit drept detector în metoda GPC/FTR permite determinarea simultană a repartiţiei maselor moleculare din amestecuri de componente de lianţi. „Amprentele digitale" spectroscopice în IR dau indicaţii pentru identificări rapide. Construcţia experimentală a unei cuplări GPC-FTIR este relativ simplă.

FÖLSTER, U. şi HERRES, W., Farbe Lack, **89**, nr. 6, iun. 1983, p. 417—420

E.B.

Identificarea liantului de lac din sisteme întărite ce conţin silicat şi carbonat. Deşi spectroscopia în IR este o metodă foarte răspîndită pentru identificarea lianţilor organici în sisteme de lacuri, ea are limite de aplicabilitate la probe de lacuri întărite care conţin pigmenţi şi materiale de umplutură cu conţinut de carbonaţi şi silicaţi. În articol se prezintă o metodă după care influenţa stînjenitoare a acestor pigmenţi şi materiale de umplutură este minimizată. În principiu, metoda constă în dezagregarea probei cu o soluţie apoasă de acid fluorhidric, cînd are loc trecerea silicaţilor în SiF_4, gazos, concomitent cu scindarea de CO_2 din carbonaţi. Cationi şi fluoruri solubili care formează cu F^- complecşi solubili în apă pot fi îndepărtaţi prin spălare cu apă. Fluorurile de metale alcalino-pămîntoase, greu solubile, cauzează o absorbţie foarte puţin perturbantă la 800 cm^{-1}.

REBHAN, H. şi LUIGART, F., Farbe Lack, **89**, nr. 6, iun. 1983, p. 425—426.

E.B.

Determinarea selectivă a aurului şi taliului prin extracţie cu solvenţi din soluţii cu diferiţi anioni în amestec. A fost pusă la punct o nouă metodă selectivă pentru determinarea aurului şi taliului, bazată pe extracţia acestor elemente din soluţii de clorură-perclorat cu o soluţie de diantipirilmetan în cloroform. Percloratul de sodiu împiedică extracţia complecşilor cloruraţi a unui mare număr de elemente, cu excepţia aurului şi taliului. După extracţie selectivă, microcantităţile de Au şi Tl se determină prin analiză spectrală de emisie, după stratificarea prealabilă a extractului cloroformic cu ajutorul unui solvent nepolar.

PETROV, B. I., MOSKVITINOVA, T. B. şi GALINOVA, K. G., J. Analit. Him., **38**, nr. 6, iun. 1983, p. 1000—1003.

G.G.

Determinarea unor concentraţii mici de compuşi organici şi anorganici ai staniului în ape reziduale, prin analiza spectrală a soluţiilor, 2. Determinarea compuşilor anorganici şi organici ai staniului în soluţii apoase cîştigă tot mai mare importanţă, datorită producţiei industriale crescînde. Cu ajutorul analizei spectrale a soluţiilor, atît staniul legat anorganic, cît şi cel legat organic poate fi determinat cu certitudine în domeniile concentraţiilor ridicate. În domeniul concentraţiilor mici, însă, apar deviaţii standard atît de mari ale valorilor determinate, încît devine necesară o îmbogăţire prealabilă a staniului. Această îmbogăţire a fost efectuată printr-un procedeu de schimb de precipitare: cu ajutorul unui material de filtru special, s-a putut realiza o îmbogăţire cantitativă atît pentru compuşii cu staniu anorganici, cît şi pentru cei organici, devenind astfel posibilă o determinare sigură a staniului prin analiza spectrală a soluţiilor.

RAUTSCHKE, R., KONONOWA, O., KÖRNER, U. şi LUX, G., Acta Chim. Hung., **112**, nr. 3, mart. 1983, p. 359—365.

A.W.

Determinarea prin analiză spectrală a unor concentraţii mici de cupru, argint şi paladiu în soluţii apoase, după îmbogăţire, 1. Determinarea prin analiză spectrală directă a unor concentraţii mici de metale colorate şi nobile în soluţii apoase este caracterizată adesea prin deviaţii standard mari. Precizia determinărilor poate fi mărită prin utilizarea unor procedee adecvate de îmbogăţire a elementelor. În prezenta lucrare s-a studiat îmbogăţirea Cu, Ag şi Pd din volume de soluţii diferite, cu ajutorul schimbului ionic pe Wofatit MC 50 şi prin schimb de precipitare pe ZnS. Prin schimb de precipitare a reuşit separarea completă a ionilor de Cu, Ag şi Pd din volume de 500 şi 1 000 ml şi în domeniul unor cantităţi de 1—100 μg. Determinarea simultană a avut loc în domeniul unor cantităţi de 1—10 μg şi al unor volume de 200—1000 ml.

RAUTSCHKE, R. şi KONONOWA, O., Acta Chim. Hung., **112**, nr. 3, mart. 1983, p. 349—357.

A.W.

Determinarea vaporilor de mercur în aer prin metoda spectroscopiei atomice de emisie, după o preconcentrare prealabilă. A fost elaborată o nouă metodă de determinare a vaporilor de mercur din aer, după o preconcentrare a acestora, care constă în trecerea unui volum cunoscut de aer printr-o soluţie de 0,3% KI şi 0,025% I_2. Soluţia în care s-a făcut absorbţia vaporilor de Hg, se acidulează cu HNO_3 pînă la $pH = 1$ şi apoi se precipită Hg cu PbS, în prezenţă de acetat de plumb şi Na_2S. Precipitatul obţinut se spectrografiază. Limita de detectare este 10^{-7} g Hg în 0,1—0,5 g PbS.

ALEXANDROV, ST., J. Analit., Him., **38**, nr. 6, iun. 1983, p. 1004—1007.

G.G.

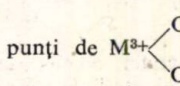
CHIMIE ANORGANICĂ

Proprietăţile schimbătoare de ioni faţă de hexaaminocobalt (III) şi caracterizarea formei de cation complex a fosfatului de α-zirconiu. Proprietăţile schimbătoare de ioni ale fosfatului de α-zirconiu, $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α-ZP) au fost pe larg studiate şi structura lui cristalină a fost stabilită. Autorii au studiat aceste proprietăţi pentru sistemul hexaaminocobalt (III)-hidrogen. Fosfatul de α-zirconiu, încărcat cu hexaaminocobalt (III) a fost caracterizat prin analiză chimică, difracţie de raze X, spectroscopie în infraroşu, analiză termică. Cu toată împiedicarea sterică în structura cristalină a α-ZP, are loc schimbul ionic hexaaminocobalt-hidrogen. Cobaltul (III) este prezent sub formă de cation complex hexaminic în schimbător. Distanţa dintre straturi în schimbător trece pe parcursul schimbului ionic de la 0,76 la 1,12 nm.

HASEGAWA, Y., KIZAKI, S. şi AMEKURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 3, mart. 1983, p. 734—737.

E.B.

Sinteza şi caracterizarea complecşilor de crom (III), mangan (III), fier (III) şi cobalt (III) ai dihidrazonelor derivate de la salicilaldehidă şi dihidrazide ale acizilor dicarboxilici alifatici. Două tipuri de complecşi de crom(III), mangan(III), fier(III) şi cobalt(III), $M_2LX_4 \cdot nH_2O$ şi $M_2LX_2 \cdot nH_2O$, unde X = Cl, NO_3, OAc sau OH, $n = 0—2$ şi L — 0 dihidrazonă derivată de la salicilaldehidă şi dihidrazida acidului oxalic ($osdH_4$), dihidrazida acidului malonic ($msdH_4$), dihidrazida acidului succinic ($ssdH_4$) sau dihidrazida acidului adipic ($asdH_4$) au fost descrise şi caracterizate prin analiză elementară, conductanţă electrică, susceptibilitate magnetică şi date spectrale (IR, electronice şi Mösbbauer). Complecşii de cobalt(III) sînt diamagnetici, iar complecşii de crom (3,20—3,62 B.M.), mangan (3,30—4,58 B.M.) şi fier (4,30—5,20 B.M.) posedă momente magnetice mici, ce se explică prin interacţiuni antiferomagnetice, postulînd aceşti complecşi ca specii polimere implicînd punţi fenoxidice,



punţi de M^{3+} M^{3+} (Cr^{3+}, 740—760 cm^{-1}); (Mn^{3+}, 660—685 cm^{-1}); Fe^{3+}(815—840 cm^{-1}) şi Co^{3+}(750—780 cm^{-1}). S-a făcut o încercare de a interpreta spectrele electronice în termeni de Hamiltonian sferic armonic normalizat (NSH). Gradul de distorsiune calculat în termeni de parametri NSH (DT/DO) este situat în domeniile 0,15—0,19 pentru complecşii de Cr^{3+}, 0,10—0,13 pentru cei de Mn^{3+} şi 0,09—0,11 pentru cei de Co^{3+}. La tipul I de complecşi (obţinuţi la *p*H-uri joase) aceşti liganzi acţionează ca agenţi chelatici dibazici hexadentaţi binucleari (fiecare cu doi atomi de oxigen fenolic azot azometinic şi atomi de oxigen cetonic), iar la tipul II de complecşi (obţinuţi la *p*H-uri mari) acţionează şi ca liganzi hexadentaţi (tetrabazici) (doi atomi de oxigen fenolic, azot azometinic şi atomi de oxigen enolic, fiecare).

CHANDRA, R., SAHNI, S. K. şi KAPOOR, R. N., Acta Chim. Hung., **112**, nr. 4, apr. 1983, p. 385—400.

A.W.

Complecşi de salicilidenaminocarboxilat ai cuprului(II) şi nichelului(II). Diferite forme de salicilidenglicinato- şi salicilidenantranilato-cupru(II) şi -nichel(II). Au fost izolate şi caracterizate diferite forme de complecşi de salicilidenglicinat (Sg^{2-}) şi salicilidenantranilat (Sa^{2-}) de cupru(II) şi nichel(II). Complexul de cupru(II) al salicilidenglicinei, $CuSg.1,5H_2O$, are o modificaţie verde-albăstruie, planară monomeră şi una verde, planară dimeră, distorsionată. Pentru aceasta din urmă se sugerează o formare prin cataliză cu ioni metalici. Salicilidenantranilatocuprul(II), CuSa, este dimer şi planar distorsionat, cu punţi de carboxilat. Nichelul(II) formează doi complecşi cu salicilidenglicina, unul $NiSg.2H_2O$, avînd raportul dintre metal şi ligand 1:1, o geometrie octaedrică şi formă dimetrică, iar celălalt, $Ni(HSg)_2.2H_2O$, avînd un raport metal: ligand 1:2 şi o formă monomeră. Salicilidenantranilatonichelul(II), $NiSa.2H_2O$ este similar cu compusul de nichel(II) anterior. S-a găsit o corelaţie statistică între structurile complecşilor de cupru(II) şi poziţiile lor de bandă de cîmp de ligand.

DAS, R. C., MISHRA, M. K. şi MOHANTY, S. K., Acta Chim. Hung. **112**, nr. 4, apr. 1983, p. 377—383.

A.W.

Utilizarea triizoamilfosfatului (TAP) pentru extracţia vanadiului(V) din soluţiile sale apoase de acid clorhidric. Autorii au studiat comportarea la extracţie a vanadiului(V) din soluţiile sale apoase clorhidrice, cu un solvent indigen, triizoamilfosfatul (TAP). S-a studiat şi se discută efectul diverşilor parametri, cum sînt concentraţiile de H_3O+, Cl^-, V(V) şi TAP, asupra extracţiei ionilor metalici. Extracţia optimă a vanadiului(V) s-a obţinut pentru o concentraţie a vanadiului de 0,445 M, la HCl 10 M, cu 35% TAP în CCl_4 (vol./vol.), cînd cele două straturi au fost echilibrate imediat după atingerea volumelor dorite. Totuşi, s-a constatat că recuperarea procentuală a V(V) descreşte la o concentraţie dată a ionilor de hidrogen, cînd timpul de menţinere a fazei apoase a crescut înainte de echilibrare. Formulele speciilor extrase s-au considerat a fi $VO_2Cl.2HCl.2TAP$ şi, respectiv, $VO_2Cl.2HCl.3TAP$ la concentraţia iniţială a HCl de 6,0 M, respectiv 9,0 M.

SINGH, I. P., PANDEY, B. D. şi RUPAINWAR, D. C., Acta. Chim. Hung. **112**, nr. 3, mart. 1983, p. 269—274.

A.W.

Pelicule de protecţie complexe pe bază de aliaje Ni-P cu incluziuni de α-Al_2O_3 şi grafit. Peliculele complexe pe baza aliajelor de nichel, depuse chimic, prezintă o serie de proprietăţi de protecţie deosebit de valoroase, datorită omogenităţii peliculelor şi a unei bune rezistenţe mecanice. S-au cercetat modul de obţinere şi caracteristicile peliculelor complexe de Ni-P, depuse chimic pe cupru dintr-un electrolit acid ($pH = 4,6$), în care s-au introdus particule solide de $\alpha - Al_2O_3$ şi grafit (negru de fum). Studiul spectral şi electrochimic al peliculelor a pus în evidenţă stabilitatea lor ridicată la coroziune.

VALEEVA, A. M., SAIFULLIN, R. S. şi MANNAPOVA, V. K., Izv. Vissih. Ucebn. Zavoden., Him. i Him. Tehnol., **26**, apr. 1983, p. 464—468.

G.G.

Influenţa conţinutului de oxigen asupra proprietăţilor electrochimice şi a stabilităţii la coroziune a oxicarburii de zirconiu. Materialele pe bază de oxicarbură de zirconiu se caracterizează printr-o stabilitate chimică şi anticorosivă deosebit de ridicată, fiind utilizate drept materiale de construcţie în medii puternic agresive. S-a cercetat influenţa variaţiei conţinutului de oxigen asupra stabilităţii unor probe de oxicarbură de zirconiu cu conţinuturi variabile de oxigen (10, 40 şi 60% ZrO_2 în probe). S-a stabilit că pasivarea probelor, care are drept consecinţă creşterea stabilităţii la coroziune, se datoreşte formării unei pelicule superficiale, mai bogate în oxigen decît materialul de bază. Au fost trasate curbele potenţiostatice care indică stabilitatea la coroziune în funcţie de conţinutul de oxigen din probe.

IVAŞINA, G. A., NEMCENKO, V. F. şi KONDRAŞOVA, L. L., Izv. Visşih. Ucebn. Zavoden., Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 4, apr. 1983, p. 432—435.

G.G.

SUBSTANŢE PURE-SEMICONDUCTORI

Studiul fizico-chimic al sistemelor $CdSe-GeSe_2$ şi CdSe-Ge. Materialele pe bază de seleniură de germaniu şi de seleniură de cadmiu se utilizează pentru confecţionarea dispozitivelor semiconductoare. Autorii au studiat din punct de vedere fizico-chimic sistemele cvasibinare $CdSe-GeSe_2$ şi CdSe-Ge. În sistemul $CdSe-GeSe_2$ a fost identificat un nou compus, Cd_4GeSe_6, care se formează printr-o reacţie peritectică la temperatura de 863°C. În sistemul CdSe-Ge a fost pus în evidenţă un domeniu de stratificare în fază lichidă, la temperatura de 1 211°C. Au fost trasate diagramele de echilibru ale sistemelor cercetate.

GALIULIN, E. A., ODIN, I. N., ASTAFIEV, S. A. şi NOVOSELOVA, A. V., J. Neorg. Him., **28**, nr. 5, mai 1983, p. 1281—1283.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Prepararea convenabilă a dimetil(trifluormetil)malonatului şi a unor compuşi înrudiţi. Dimetil-(trifluormetil)malonat(4) a fost preparat din *F*-2-metilpropenă(1), o perfluoralchenă foarte toxică. Aductul (2) al lui (1) cu metanol, un lichid stabil, a fost hidrolizat cu acid sulfuric concentrat, iar esterul rezultat (3) a fost supus unei alcoolize în prezenţă de trietilamină, cînd rezultă (4). Au fost examinate şi cîteva reacţii ale lui (4), incluzînd alchilări (cu CsF, ca agent de condensare) şi adiţia Michael (la vinilcetone, în mediu de trietilamină-piridină).

ISHIKAWA, N. şi YOKOZAWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 3, mart. 1983, p. 724—726.

E.B.

Reducerea electrocatalitică folosind nichel Raney. Deşi nichelul Raney (Ra/Ni) a fost folosit mult drept catalizator la hidrogenarea catalitică în laborator şi în industrie, aplicarea lui pentru hidrogenarea electrocatalitică a atras o atenţie redusă. Datorită suprafeţei mari şi activităţii excelente pentru adsorbţia de hidrogen se aşteaptă ca Ra/Ni să fie aplicabil ca electrod catalitic. Autorii au folosit la studiile lor pentru electrohidrogenare un catod făcut dintr-o placă de nichel acoperită cu pulbere de Ra/Ni. Au fost hidrogenaţi diferiţi compuşi nesaturaţi, inclusiv cetone aldehide aromatice, baze Schiff, oxime, nitrili, nitroderivaţi aromatici, olefine şi acetilene. Hidrogenul generat electrochimic este adsorbit şi activat la suprafaţa catalizatorului. Se conclude că electrodul Ra/Ni poate hidrogena diferiţi compuşi organici şi desfăşurarea reacţiei seamănă cu aceea a unei hidrogenări catalitice normale cu Ra/Ni şi hidrogen elementar.

CHIBA, T., OKIMOTO, M., NAGAI, H. şi TAKATA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 3, mart. 1983, p. 719—723.

E.B.

Reducerea stereoselectivă, prin cataliză omogenă, a nortropinonelor. Articolul tratează hidrogenarea stereoselectivă a derivaţilor de nortropinone, cu ajutorul unui sistem de catalizatori cu fosfină de rodiu. În cazul compuşilor conţinînd diverşi substituenţi la atomul de azot, utilizînd liganzi de fosfină de tip arilic, se formează cu preponderenţă α-izomerul (nortropina), în timp ce cu trialchil-fosfinele bazice se obţine β-izomerul (norpseudotropina). În cursul experienţelor efectuate cu un compus model de N-izopropil-nortropinonă, în amestecuri de benzen-metanol, autorii au constatat că viteza de reacţie depinde într-o măsură considerabilă de raportul dintre solvenţi. Diferenţele accentuate de selectivitate se explică, probabil, prin aceea că structurile intermediarului de catalizator activ format în cele două cazuri sînt fundamental distincte, iar caracterul coordinativ al substratului este diferit.

KOLLÁR, L. şi TÖRÖS, SZ., Mady. Kém. Lapja, **38**, nr. 4—5, apr.-mai 1983, p. 223—225.

A.W.

Dehidrogenarea β-pinenului. β-pinenul este o monoterpenă monoolefinică biciclică prezentă împreună cu α-pinenul în majoritatea uleiurilor din conifere. Prin dehidrogenarea β-pinenului se obţine *p*-cimen, compus aromatic ce poate fi oxidat la acid tereftalic, hidratat la camfor şi convertit la *p*-crezol. Dehidrogenarea β-pinenului a fost efectuată pe catalizator platină-alumină (0,6% Pt), la 300°C, în prezenţa azotului, hidrogenului şi piridinei. Azotul acţionează ca diluant, în timp ce hidrogenul acţionează fie ca diluant, fie ca promotor; piridina, pe de altă parte, funcţionează ca diluant şi ca otravă. S-au stabilit condiţiile optime privind concentraţia platinei, temperatura, timpul de contact pentru reacţiile de dehidrogenare, hidrogenare şi disproporţionare.

KRISHNASAMY, V. şi alţii., J. Indian Chem. Soc., **60**, nr. 1, ian. 1983, p. 49—54.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

O ecuaţie neliniară care descrie variaţia temperaturii în funcţie de capacitatea calorică molară a gazelor. A fost dedusă o ecuaţie neliniară cu ajutorul căreia se poate determina corelaţia dintre temperatură şi capacitatea calorică molară a gazelor. Au fost calculate şi sînt redate într-un tabel, valorile constantelor din ecuaţia menţionată, pentru un număr de 250 de produse chimice, pentru următoarele intervale de temperatură: a. 298—1000 K; b. 298—1200 K; c. 200—5000 K; d. 100—5000 K; e. 150—5000 K; f. 298—5000 K; g. 50—500 K. Datele obţinute pot fi utile în proiectarea utilajelor în care are loc un transfer de căldură.

BUREŠ, M., Chem. Prům., 33/58, nr. 3, mart. 1983, p. 117—121.

G.G.

Dializa tehnică. Pentru dializa care şi-a dovedit importanţa în domenii de utilizare din medicină, a început o nouă epocă prin aplicarea ei în procese tehnice. Această schimbare a fost determinată de noi configuraţii ale diafragmelor şi dimensiuni ale dializoarelor, precum şi un control îmbunătăţit al procesului tehnologic. Mai cu seamă în domeniul chimic şi farmaceutic, dar şi în industria de băuturi sînt de aşteptat numeroase posibilităţi de utilizare pentru dializă. Valorificarea consecventă a principiului dializei duce la forma de utilizare specială ale dializorului ca reactor cu diafragmă în procesele biologice, unde difuziunea în două sensuri este o condiţie a procesului urmărit. Printre avantajele proceselor cu dializă se menţionează faptul că, nu este necesară aplicarea unei presiuni, ceea ce face ca durata de funcţionare a diafragmei să fie mult prelungită, iar consumul de energie se limitează la transportul lichideior. La bioreactoare, modul de imobilizare realizat prin diafragmă este deosebit de avantajos, iar prelungirea activităţii duce la economii importante. Comanda automată a instalaţiilor contribuie de asemenea la economicitatea dializei tehnice.

SCHMITZ, F. J., Chem. Ind., **106** (XXXV), nr. 6, iun. 1983, p. 330—332.

A.W.

Transportori de căldură organici folosiţi în tehnologia chimică. În industria chimică, utilizarea celui mai răspîndit mijloc de transfer termic — aburul — este limitată prin necesitatea folosirii unor presiuni foarte mari pentru atingerea unor temperaturi ridicate. Pentru temperaturi de ordinul 200—380°C se utilizează agenţi termici organici, printre care se numără amestecul difenil-difeniloxid, relativ scump, dar eficient. Se dau date comparative cu privire la agenţii de transfer termic cei mai utilizaţi în tehnologiile chimice.

PAŠEK, J., Chem. Prům., 33/58 nr. 4, apr. 1983, p. 181—186.

G.G.

Automatizarea în ingineria chimică — posibilităţi şi limitări. Considerînd automatizarea în ingineria chimică, se pot deosebi procedee discontinue şi procedee continue, dintre care primele sînt astăzi automatizate în mai mică măsură. În articol este prezentat fundalul tehnic al mijloacelor moderne de automatizare, anume microprocesorul ca reprezentant marcant al tehnicii moderne a semiconductoarelor şi influenţa lui asupra structurii unui sistem modern de automatizare. Sînt discutate noile posibilităţi prezentate pe baza proprietăţilor de sistem, ale căror flexibilităţi pot sprijini şi uşura sistemele complicate de măsurare şi reglare. Sistemele pot fi adaptate la sarcinile conducerii instalaţiilor şi folosite şi la o mai bună analiză a perturbărilor. Se menţionează că, cu toată perfecţiunea tehnică, automatizarea are limitări acolo unde neregularităţi inevitabile în desfăşurarea procesului necesită intervenţia omului. Asemenea limitări pot fi de natură tehnică, dar şi de natură umană.

NOTTEBOHM, H., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 5, mai 1983, p. 346—352.

E.B.

Sisteme digitale pentru automatizarea proceselor. Prin sistem de automatizarea unui proces se înţelege totalitatea instalaţiilor de observare, supraveghere, deservire, protocolare, reglare, dirijare, optimizare şi bilanţare. În articol sînt descrise structurile fundamentale ale diferitelor sisteme de automatizare a proceselor: convenţionale, centrale, digitale decentrale. Se discută reprezentarea unui proces pe ecran cu respectivele observări şi mînuiri. Noile sisteme de automatizare a proceselor, care folosesc posibilităţile microcalculatoarelor, prezintă o serie de avantaje pentru observarea, supravegherea, mînuirea şi automatizarea instalaţiilor: o înaltă densitate de informaţii, o mai bună organizare a datelor, o reprezentare globală a desfăşurării procesului, un nivel mai înalt de reprezentare, mai bune posibilităţi de stăpînire a perturbărilor, programe de diagnoze, autosupraveghere, o protocolare exactă a desfăşurării funcţionării, protocoale automate pe zi şi pe schimb, o durată mai mică pentru montare (în comparaţie cu tehnica analogă convenţională), reducerea consumului de montaje şi cabluri, durată mai mică pentru punerea în funcţiune, o mare flexibilitate la modificări, reglare şi supraveghere mai exactă, ridicarea economică a gradului de automatizare etc.

WÜCHNER, W., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 4, apr. 1983, p. 251—255.

E.B.

Studii de fluodinamică în reactoare polifazice agitate. Au fost efectuate experimente pe sisteme cu curgere continuă fie atît în reactor pentru două faze (aer-apă), fie în reactor pentru trei faze (aer-apă-solid). Reactoarele au fost prevăzute cu difuzor de aer şi cu agitare mecanică. A fost analizată influenţa punctului de alimentare şi a punctului de evacuare din reactor asupra amestecării. S-a investigat prin „metoda directă" distribuţia solidelor în suspensie la culturi continue de microorganisme. Se conclude că reactoarele bifazice agitate cu sistem mecanic şi prevăzute cu insuflare de aer sînt supuse experienţelor RDT (residence time distribution); reactorul poate fi asimilat cu un sistem de amestecare completă. Comportarea sistemului nu pare să fie influenţată de poziţia tuburilor de alimentare şi de evacuare. Pentru reactorul trifazic, în afară de experienţe RTD cu solide, au fost efectuate verificări directe cu privire la distribuţia solidului. Analiza rezultatelor a arătat că se poate realiza o bună amestecare atunci cînd introducerea nămolului ("slurry") se face la partea de bază, laterală, a reactorului, iar conducta de alimentare este situată deasupra suprafeţei libere.

LALLAI, A., Ind. Chim. Ital., 19, nr. 3—4, mart.-apr. 1983, p. 19—29.

E.B.

Caracterizarea membranelor din polimeri folosite pentru separarea amestecurilor de $H_2 + CH_4$. În lucrare sînt descrise rezultatele preliminare obţinute la aplicarea la separare de amestecuri de H_2-CH_4 a unor mem-

brane omogene şi asimetrice preparate de autor pornind de la polimeri comerciali, anume polisulfone şi fluoriură de poliviniliden. Sînt date o serie de indicaţii cu caracter general asupra caracteristicilor membranelor. Sînt măsurate permeabilitatea şi selectivitatea acestor membrane şi se caută o corelare între caracteristicele de permeabilitate şi condiţiile de preparare. Caracteristicele de selectivitate inferioare celor aşteptate, pentru membranele obţinute prin inversiune de faze, depind de faptul că stratul „dens" de la suprafaţă este în realitate „microporos".

CANEPA, P., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 4, apr. 1983, p. 247—250.

E.B.

Sisteme discontinui de dozare şi cîntărire pentru materiale fluide şi în vrac. După ce se defineşte tehnica discontinuă de dozare şi de cîntărire, se discută şi se prezintă sistemele corespunzătoare de cîntărire şi dozare pentru produsele fluide şi în vrac. Actualele sisteme de cîntărire, indicare şi comandă pentru tehnica de şarjare şi umplere se caracterizează prin tehnica de microprocesoare. Complexitatea şi capacitatea de adaptare a tehnicii de cîntărire, comandă şi înregistrare de date la condiţiile tehnologice diverse sînt ilustrate prin exemple practice de utilizare. În acest context nu trebuie pierdute din vedere aspectele de economie şi de curgere a materialelor.

WEINBERG, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, (79), nr. 10, 16 iun. 1983, p. 295—299.

A.W.

Metale speciale în construcţia de aparatură chimică: obţinerea, proprietăţi şi utilizări. La construcţia aparatelor pentru industria chimică se folosesc într-o măsură crescîndă aşa-numitele metale speciale, înainte de toate tantalul, titanul şi zirconiul. Rezistenţa lor neobişnuită la coroziunea prin multe substanţe chimice agresive, chiar în condiţii care accentuează coroziunea, cum sînt temperaturile şi presiunile ridicate, se datorează la metalele speciale nu unei imunităţi naturale, ci formării unui strat oxidic, pasiv, protector pe suprafaţa metalului. Caracteristici excepţionale pentru construcţia de aparatură chimică sînt, în mod particular: rezistenţa titanului în condiţii oxidante, rezistenţa zirconiului în condiţii reducătoare şi alcaline, rezistenţa molibdenului la acidul fluorhidric şi fluoruri, rezistenţa tantalului în condiţii extreme, oxidante şi reducătoare. Comportarea pasivă în acizi minerali puri creşte în general în ordinea titan — zirconiu — tantal. Prezenţa unor complexanţi, ca F^-, slăbeşte această pasivitate prin atacul stratului protector (cu excepţia molibdenului). Materialul de construcţie cu spectrul de utilizări cel mai larg este tantalul. Acesta se utilizează frecvent acolo unde nici un alt material de construcţie nu oferă combinaţia dintre o rezistenţă la coroziune foarte ridicată, prelucrabilitate şi sudabilitate excelentă, caracteristici mecanice favorabile, cît şi conductivitate termică ridicată. Pentru unele utilizări, ca de exemplu în HNO_3 sau H_2SO_4 fierbinte, aliajele de Ta-Nb pot constitui o alternativă de utilizare faţă de tantalul pur.

LUPTON, D. F., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 6, iun. 1983, p. 333—339.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Producţia gazului de sinteză şi a hidrogenului pe bază de combustibili solizi. Trecerea industriei amoniacului sintetic, a metanolului şi hidrogenului pe combustibili solizi, utilizaţi drept materie primă şi sursă energetică, duce la lărgirea de peste 10 ori a bazei de materii prime şi energetice pentru aceste produse, comparativ cu materiile prime pe bază de hidrocarburi naturale, utilizate în prezent. Se prezintă o amplă analiză tehnico-economică comparativă, pentru cele două tipuri de materii prime utilizate în industria amoniacului, metanolului şi hidrogenului. Se dau tabele cu date cifrice privind comparaţia dintre diferitele procedee de obţinere a gazului de sinteză pe bază de cărbune, pentru o fabrică cu o capacitate de $1000/tNH_3zi$. Se dau principalii indicatori tehnologici pentru procedeele, moderne de gazeificare a combustibililor solizi, precum şi date privind utilajele.

HAMBURG, D. I. şi SEMENOV, V. P., Him. Prom., nr. 5, mai 1983, p. 4—10.

G.G.

Influenţa unor factori asupr arandamentului în procesul de fabricare a ditionatului de zinc. Ditionatul de zinc, ZnS_2O_4, este un produs intermediar în procesul industrial de fabricare a ditionatului de sodiu prin procedeul cu zinc. S-a stabilit experimental efectul pe care îl exercită suprafaţa specifică a pulberii de zinc, temperatura de reacţie şi concentraţia iniţială a zincului în suspensia apoasă, asupra randamentului de formare a ZnS_2O_4. S-a stabilit că randamentul nu depinde de concentraţia zincului la rapoarte gravimetrice $Zn/H_2O < 0{,}195$, dar descreşte la valori mai mari ale acestui raport. Temperatura optimă de reacţie este de 40—45°C.

EISLER, J. şi NOVOTNY, P., Chem. Prûm., **33/58**, nr. 3, mart. 1983, p. 126—130.

G.G.

Posibilitatea utilizării unor compuşi organici pentru prevenirea şi suprimarea spumării soluţiilor de aluminat. În fabricile de alumină în care se prelucrează bauxite prin procedeul Bayer, intervin adeseori perturbări legate de spumarea soluţiilor de aluminat de sodiu. Autorii au cercetat proprietăţile de antispumant ale unei serii de substanţe organice şi au stabilit că spumarea soluţiilor poate fi redusă, sau suprimată total, prin adăugarea unor cantităţi mici (de ordinul 0,01—0,1% vol.) de substanţe din familia hidrocarburilor saturate (petrol), terpenice (terebentină), alcooli graşi, cetone ş.a. Se dau date cantitative privind adaosurile optime.

CERNOVA, R. G., NIKITINA, L. I. şi SCERBAN, S. A., Izv. Vissih. Ucebn. Zavoden., Tvetnaia Metallurghia, nr. 2, 1983, p. 27—31.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Caracterizarea stărilor instabile de reacţii la oxidarea directă a etilenei la oxid de etilenă în prezenţă de catalizatori de argint pe suport. La oxidarea etilenei la oxid de etilenă se poate întîmpla ca, din cauza unei entalpii de reacţie mai mari, la oxidarea totală, căldura de reacţie să nu mai poată fi îndepărtată, din care cauză reacţia devine nestabilă. Asemenea instabilităţi se manifestă prin reacţii secundare şi produse secundare, care nu au fost descrise. Sesizarea analitică a concentraţiilor unor asemenea produse secundare în gazul circulant din reactoarele industriale poate fi aplicată tehnologic pentru sesizarea din timp a instabilităţilor incipiente. Pentru cercetarea unei asemenea ipoteze de lucru, cercetătorii au urmărit: precizarea parametrilor pentru instabilităţile incipiente la oxidarea directă într-un reactor tubular cu diametrul tubului original de 0,5 m; identificarea şi sesizarea cantitativă a unor produse secundare posibile, care se formează la stări instabile de reacţie; cercetarea reactivităţii produselor secundare faţă de etilenă, prin măsurători cinetice, în vederea evaluării îmbogăţirii în produse secundare în gazul circulant din reactoarele industriale. Dintre produsele secundare, predomină metanul, format prin decarbonilarea acetaldehidei, rezultate, la rîndul ei, prin izomerizarea oxidului de etilenă.

KRIPYLO, P., MÖGLING. L., BECK, L. şi KREBES, W. Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 5, mai 1983, p. 244—246.

E.B.

Procese neconvenţionale pentru obţinerea olefinelor. În două publicaţii anterioare au fost discutate procesele de obţinere a olefinelor prin cracarea fracţiunilor reziduale de la distilarea petrolului şi procesele de deshidratare a etanolului corelate şi cu progresele înregistrate în producerea etanolului. Acest al treilea articol analizează

căile de obţinere a olefinelor în procese pornind de la gaz de sinteză, care poate proveni din gazeificarea cărbunelui, a uleiurilor petroliere reziduale sau din biomasă. O mare parte din aceste procese sînt bazate pe tehnologii Fischer-Tropsch, care, în diverse variante îmbunătăţite, duc la formarea de olefine sau parafine inferioare. Sînt prezentate comparativ pentru diferitele procedee aplicate industrial modificările ce apar în condiţiile de operare, proiectarea reactorului, catalizatorii şi performanţe. De asemenea au fost luate în consideraţie recentul proces de obţinere a olefinelor via metanol şi procese ce trec prin intermediar etanol.

HU, Y. C., Hydroc. Process., **62**, nr. 5, mai 1983, p. 88—96.

T.S.

Procedeele de sinteză ale unor compuşi cu conţinut de azot pe baza reacţiei de carbonilare a nitroderivaţilor cu oxid de carbon. Între metodele de sinteză ale compuşilor organici cu ajutorul oxidului de carbon, în ultimii ani se acordă o atenţie crescută procedeelor bazate pe carbonilarea nitroderivaţilor, care permit obţinerea într-o singură etapă a unor compuşi valoroşi cu azot, cum sînt: izocianaţii, carbamaţii, ureele, aminele, amidele, oximele ş.a. În articolul de sinteză prezentat sînt arătate principalele realizări în domeniul carbonilării nitroderivaţilor cu oxid de carbon, realizate în ultimii ani. Procedeele descrise, în ansamblul lor, permit o considerabilă reducere a investiţiilor industriale, sînt caracterizate prin absenţa unor deşeuri toxice şi duc la realizarea unor importante economii de clor şi hidrogen.

MANOV-IUVENSKI, V. I. şi NEFEDOV, B. K., Him. Prom., nr. 5, mai 1983, p. 31—34.

G.G.

PETROCHIMIE

Prelucrarea fracţiunilor petroliere reziduale. Se apreciază că, în contextul actual, o direcţie de creştere a gradului de prelucrare a petrolului o constituie transformarea fracţiunilor reziduale în fracţiuni mai uşoare. Aceasta se poate realiza prin cracare, dezasfaltare cu solvent şi demetalizare, desulfurare directă şi hidrocracare, desulfurare directă şi cracare catalitică sau conversie directă a reziduurilor. Cea mai avantajoasă soluţie este conversia directă a reziduurilor, prin care sînt valorificate uleiurile reziduale şi anumite asfalturi. Procesul are loc într-un reactor de cracare catalitică modificat pentru reducerea timpului de contact, fluxul alimentat fiind diluat cu abur pentru a îmbunătăţi contactul cu catalizatorul, a reduce timpul de contact şi a diminua conţinutul de cocs şi ulei pe catalizatorul recirculat la regenerator. Se admite o conversie de peste 81%, în produs predominînd benzen. Apar de asemenea cantităţi apreciabile de hidrocarburi gazoase C_3-C_4.

BARGER, D. F. şi MILLER, C. B., Hydroc. Process., **62**, nr. 5, mai 1983, p. 59—61.

T.S.

Producerea de carburanţi diesel din gaze naturale. O cale de transformare a gazelor naturale în hidrocarburi lichide propusă de procesul Gulf-Badger constă în reformarea catalitică a gazului natural şi conversia gazului de sinteză printr-o reacţie de tip Fischer-Tropsch. Lichidul produs conţine hidrocarburi lineare cu o distribuţie a numărului de atomi de carbon care urmează o distribuţie Shultz-Flory şi include o fracţiune majoritară de produs de tip motorină. Procesul a fost studiat în instalaţii de laborator şi pilot, parametrii de lucru fiind: temperatură 200—225°C, presiune 17 atm, raport molar H_2:CO de 1,5—2,0 conversie Co 40—60% pe o trecere, selectivitate la hidrocarburi (C_5^+) 70% (faţă de carbonul transformat). Testele preliminare arată că fracţiunea obţinută este de calitate corespunzătoare utilizării sale drept carburant diesel.

SINGLETON, A. H. şi REGIER, S., Hydroc. Process., **62**, nr. 5, mai 1983, p. 71—74.

T.S.

Influenţa unor parametri experimentali aleşi asupra randamentelor în produse finale dirijate importante, la piroliza unor motorine tratate hidrocatalitic.2. Fracţiuni tratate hidrocatalitic din distilate obţinute în vid. Prin lucrări proprii ale autorilor şi lucrări ale altor autori s-a putut dovedi că fracţiuni petroliere cu puncte ridicate de fierbere sînt foarte adecvate ca materii prime pentru obţinerea de olefine inferioare prin piroliză, dacă înainte de piroliză sînt supuse unui tratament de hidrogenare sau de hidrocracare. În cazul motorinelor de vid, ca materii prime de piroliză, hidrocracarea este de preferat hidrogenării catalitice, deoarece în condiţiile hidrogenării catalitic, aromaticele existente în distilatele de vid sînt incomplet transformate. La hidrocracarea catalitică, cu conversie mare ($\geq$ 60%), pe lîngă o benzină (benzină VD-HS) şi o fracţiune de motorină atmosferică (VD-HS-AGO), mai rezultă un reziduu de distilare atmosferică (VD-HS-AR) care, din conţinutul scăzut în aromatice, este adecvat pentru obtinerea de olefine inferioare. Cercetătorii au studiat comportarea la cracare a fracţiunilor VD-HS-AR în condiţii de piroliză. În cercetări au fost incluse şi fracţiunile de la hidrocracare VD-HS-AGO şi benzina VD-HS în vederea stabilirii unor diferenţe, respectiv asemănări principiale la cracare faţă de benzina „straight-run" şi de motorina atmosferică hidrogenată. Ca produse finale importante pentru urmărirea influenţei parametrilor au fost alese etilena, propena, butadiena şi benzenul.

VIEWEG, H.-G., ZIMMERMANN, G., REHM, R., GÜNSCHEL, H., ANDERS, K. şi ONDERKA, E., Chem. Tech. (Leipzig) **35**, nr. 5 mai 1983, p. 240—244.

E.B.

COROZIUNE

Caracterizarea voltametrică a straturilor acoperitoare pe oţeluri nealiate şi slab aliate. După consideraţii teoretice asupra informaţiilor pe care le-ar putea furniza caracterizarea voltametrică a electrozilor metalici cu strat acoperitor format din produse de coroziune, se relatează despre cercetările corespunzătoare efectuate pe oţeluri care, în urma utilizării lor în diferite ape de model, se acoperă cu un strat. Dacă asemenea straturi acoperitoare posedă proprietăţi accentuate de protecţie contra coroziunii, ele se caracterizează prin valori ridicate atît ale rezistenţei de polarizare, cît şi ale celei ohmice. Aceasta se referă, conform rezultatelor prezentate, în special la straturile acoperitoare cu un conţinut ridicat de calcită. Se constată în general că proprietăţile straturilor acoperitoare formate pe oţel în apă depind în primul rînd de compoziţia apei şi de parametrii fizici de formare şi nu de sortimentul de oţel.

MEYER, D. şi REINHARD, G., Korrosion, **14**, nr. 3, 1983, p. 111—120.

A.W.

Acoperiri cu efecte tehnice şi economice deosebite la protecţia contra coroziunii atmosferice. În articol se relatează despre structura, utilizarea şi modul de acţionare a pigmentului din silicocromat de plumb (BSC), care este folosit de multă vreme în R.D.G., dar numai în grundurile de electroimersiune. Cercetările proprii de cîţiva ani ale autorilor au stabilit cantitativ posibilităţi de realizare a unor efecte economice apreciabile prin utilizarea vopselelor cu BSC, în protecţia generală contra coroziunii. În cursul acestor cercetări s-a dovedit în repetate rînduri că, în stadiul actual al cunoştinţelor tehnice, este aproape exlus să se renunţe la pigmenţii anticorosivi pe bază de plumb sau de crom, dacă este vorba să se aplice un sistem de acoperire deosebit de rezistent. În comparaţie cu cromatul de zinc, care continuă să mai fie utilizat frecvent, acţiunea protectoare oferită de pigmenţii cu BSC este considerabil mai mare.

FINK, H., VOGELSANG, S. şi KRÜGER, H., Korrosion, **14**, nr. 3, 1983, p. 135—142.

A.W.

APE REZIDUALE

Biokop: Epurare mai avansată a apelor reziduale cu cărbune activ în formă de pulbere. La numeroase întreprinderi industriale rezultă ape reziduale conţinînd substanţe organice, care fie nu pot fi degradate biologic, fie împiedică chiar degradarea altor impurităţi biologic-organice. Întrucît multe din aceste substanţe sînt legate adsorbtiv de cărbunele activ, este avantajos să se introducă cărbune activ pulverizat în nămolul activat. Însă acest procedeu, denumit „Biokop"(R), deoarece combină purificarea biologică cu cea adsorbtivă, poate opera economic numai dacă pulberea de cărbune amestecată cu nămolul activat poate fi regenerată în vederea reutilizării ei. În consecinţă, etapele procesului sînt: eliminarea substanţelor dăunătoare prin introducere de cărbune activ proaspăt şi regenerat, deshidratarea şi uscarea amestecului de nămol activat şi cărbune activ şi regenerarea termică a cărbunelui activ impurificat într-un strat turbionar. În articol se prezintă procedeul şi rezultatele obţinute în cursul experimentării lui la scară industrială, timp de cîţiva ani. Se dau date care atestă superioritatea procedeului Biokop atît sub aspectul gradului de degradare realizat, cît şi sub cel al concentraţiei de cărbune activ necesare, în comparaţie cu utilizarea succesivă a fazelor de purificare biologică şi adsorbtivă. Se prezintă schemele tehnologice ale unei instalaţii industriale lucrînd după principiul Biokop. Se arată că, pentru proiectarea unei instalaţii funcţionînd după procedeul Biokop, sînt necesare experienţe preliminare la scară de laborator pe o apă reziduală reprezentativă.

EISENÄCHER, K. şi NEUMANN, U., Chem. Ind., **106**, (XXXV), nr. 6, iun. 1983, p. 341—345.

A.W.

Chelatanţi sintetici şi calitatea apelor. Chelatanţii sintetici sînt molecule organice, care prin liganzi polidentaţi pot forma chelaţi metalici extrem de stabili. Utilizarea lor are ca scop la prelucrarea metalelor formarea unor chelaţi de metale grele stabili, la procesele de spălare şi de curăţire complexarea ionilor de metale alcalino-pămîntoase (duritatea). Concentraţiile apărute sau scontate în ape depind, în afară de cantităţile de chelatanţi folosite, într-o măsură hotărîtoare, de degradabilitatea biologică. Cinetica reacţiilor care au loc în ape (complexare, degradare, sorbţie, mobilizare etc.) este strîns legată de utilizarea apelor. Degradarea totală presupusă a chelatanţilor sintetici cu o concentraţie de 1 mg/l — raportată la parametrii generali ai apelor utilizabile şi chiar la criteriile calitative exigente ale domeniului apelor potabile — ar duce la o impurificare neglijabilă. Capacităţile maxime posibile de complexare a metalelor grele furnizează valori privind un domeniu special de probleme. Condiţii locale speciale, reacţii competitive şi cinetica stabilirii echilibrului lor sînt de o importanţă fundamentală.

FRIMMEL, F. H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **109**, (79), nr. 9, 1 iun. 1983, p. 263—266.

A.W.

POLUARE

Controlul poluării prin flotaţia aerului. Proiectarea sistemelor de celule pentru flotaţie cu aer s-a bazat iniţial pe caracteristicile hidraulice, similare acelora folosite pentru sistemele mai vechi de dizolvare a aerului. Lucrările recente au acordat o mai mare atenţie aspectelor chimice, mai ales în măsura în care au legătură cu chimia suprafeţei materialului dispersat ce trebuie îndepărtat. Printre factorii care influenţează performanţele unui sistem de flotaţie cu insuflare de aer, sînt menţionaţi pe lîngă factorii mecanici, şi factorii chimici legaţi de caracteristicile apei ce urmează a fi tratată. Sînt prezentate performanţele realizate în epurarea emulsiilor de petrol în apă, Pe baza unui profil statistic al performanţelor se admite un model cinetic de ordinul întîi.

BRUKHARDT, C. W., Hydroc. Process., **62**, nr. 5, mai 1983, p. 59—61.

T.S,

Energia implicată în reacţiile atom/radical, constatate în sistemele de poluare atmosferică. Este prezentat un sistem, bazat pe un aparat de chemoluminescenţă în IR la presiune scăzută, destinat să măsoare energia implicată în multe reacţii simple atom/radical, importante în chimia poluării troposferei. Exemplificarea este făcută pe reacţiile dintre atomii O şi F respectiv cu radicalii C_2H_3 şi CHO, care au fost generaţi chimic. În sistemul O/C_2H_3 se observă emisie de CO, iar în sistemul F/HCO emisie de CO şi HF. Se constată că energia de excitare pentru CO provenit din reacţia $O+C_2H_3$ este mult mai mare decît în cazul reacţiei F/HCO. Întrucît este posibil să se formeze în fiecare caz legături intermediare, se discută apariţia unor diferenţe de energie.

DONALDSON, D. J. şi SLOAN, J. J., Can. J. Chem., **61**, nr. 5, mai 1983 p. 906—911.

T.S.

DIVERSE

Tratarea termică a reziduurilor speciale. Scopul tratării pe cale termică a reziduurilor este reducerea de volum pentru menajarea capacităţii de depozitare, transformarea materialelor în reziduuri depozitabile, solide, şi în substanţe gazoase nepoluante ale mediului, cum sînt dioxidul de carbon şi apa. Aici are rol important şi valorificarea energiilor conţinute în reziduuri precum şi recuperarea unor materii prime. Tratarea termică se face prin procedee în care căldura acţionează asupra reziduurilor, ca de exemplu, prin degazeificare, gazeificare sau combustii. Marele avantaj al combustiei de reziduuri este legat de tehnologia verificată, care permite o îndepărtare sigură. Sînt descrise cîteva procedee. Acum circa zece ani s-au pus mari speranţe în procedeele pirolitice. Cum acestea nu au fost realizate, mai ales din punctul de vedere al economicităţii, obiectivele unor asemenea procedee au fost mult reduse. Astăzi se cunosc pe lume circa 20 de procedee diferite, care se deosebesc din punct de vedere tehnologic sau aparativ. Îndepărtarea unor cantităţi mai mari de hidrocarburi clorurate se face astăzi în principiu după două metode diferite: arderea în instalaţii pe uscat şi arderea pe mare. Aceasta din urmă metodă prezintă multă securitate ecologică. Problema dacă hidrocarburile clorurate să fie arse pe uscat sau pe mare nu este, însă, de natură tehnică sau ecologică, ci, în primul rînd, de natură social-politică şi economică.

HEITMANN, A., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 5 mai 1983, p. 335—341.

E.B.

Noi fotorezişti cu expunere în UV. Creşterea densităţii de aparate cu circuite integrate la scară industrială a creat necesitatea perfecţionării tehnicilor litografice cu rezoluţie mult mai mare ($\approx$ 1 μm) decît se poate atinge prin tehnologia optică convenţională ($\approx$400μm). Prin operare în UV în domeniul de lungimi de undă 200—300 nm, se poate reduce efectul de difracţie şi rezoluţia creşte. Din cauza densităţii optice înalte a fotorezistilor convenţionali, în acest domeniu de lungimi de undă, sînt necesare materiale noi. Articolul face o trecere în revistă a noilor rezişti pozitivi testaţi de autori. Aceştia includ polimetacrilaţi care suferă scindări fotochimice ale lanţului şi sisteme formate din două componenţe (un inhibitor în soluţie fotosensibilă şi o răşină solubilă în alcalii).

CHANDROSS, E. A. şi alţii, Can. J. Chem., **61**, nr. 5, mai 1983, p. 817—823,

T.S.

Indicatori tehnico-economici' 80

63. *STIRENUL*

Procedeul Monsanto-Lummus

Acest procedeu permite obţinerea stirenului de înaltă puritate, apt pentru polimerizare, prin alchilarea benzenului cu etilenă şi dehidrogenarea etilbenzenului format, la stiren.

Procesul de alchilare a benzenului cu etilenă are loc în prezenţa clorurii de aluminiu, drept catalizator folosind benzenul în exces. Catalizatorul folosit este în mod continuu evacuat şi înlocuit cu catalizator proaspăt iar cel epuizat este transformat într-o soluţie apoasă de clorură de aluminiu, ce poate fi folosită la epurarea apelor. Etilbenzenul de mare puritate se obţine prin fracţionarea produselor rezultate din procesul de alchilare. Benzenul nereacţionat, împreună cu polietilbenzenii rezultaţi din fracţionare, sînt reciclaţi la alchilare.

Dehidrogenarea etilbenzenului este, de asemenea, un proces catalitic, în care, folosind catalizatori uzuali de dehidrogenare, s-a constatat că durata de utilizare a acestora este de circa doi ani. Un tip nou de reactor, proiectat special pentru această dehidrogenare, permite realizarea unor linii tehnologice individuale, cu o capacitate de producţie foarte mare în comparaţie cu reactorul convenţional. Produsele rezultate din reactorul de dehidrogenare sînt trecute într-o instalaţie de fracţionare, din care se separă stirenul de mare puritate, etilbenzenul nereacţionat, care se recirculă, precum şi mici cantităţi de produse secundare. Acestea sînt supuse unei operaţii de stripare, pentru separarea şi recuperarea hidrocarburilor aromatice, iar reziduurile sînt arse, cu recuperarea căldurii.

Singurele reziduuri din instalaţie sînt gazele reziduale de la alchilare, din care se recuperează hidrocarburile aromatice şi mici cantităţi de acid clorhidric, provenit de la descompunerea clorurii de aluminiu, precum şi mici cantităţi de ape reziduale neutre.

Consumurile specifice maxime pe tona de stiren sînt următoarele:

— etilenă, kg	285
— benzen, kg	785
— energie calorică, kcal	2390.10^3
— chimicale şi catalizatori, $ (1981)	6

Această tehnologie de ultimă generaţie a companiilor Monsanto şi Lummus este utilizată în opt instalaţii industriale în funcţiune, alte cinci fiind în curs de construire. Capacitatea totală de producţie a acestor 13 instalaţii depăşeşte 2,9 mil. t stiren anual, capacităţile individuale variind între 60 000 şi 680 000 t/an stiren.

64. *RĂŞINI ACRILONITRILBUTADIENSTIRENICE*

a. Procedeul Japan Synthetic Rubber

Acest procedeu permite obţinerea răşinilor acrilonitrilbutadienstirenice din butadienă, stiren şi acrilonitril.

În prima fază, butadiena este emulsionată şi polimerizată într-o soluţie apoasă, pentru a forma un latex de cauciuc polibutadienic, ce constituie trunchiul pe care se vor grefa ceilalţi monomeri.

După ce procesul de polimerizare a butadienei în emulsie s-a terminat, butadiena nereacţionată se separă şi, după o purificare prealabilă, se trimite din nou în reactorul de polimerizare, iar latexul de polibutadienă este amestecat cu stirenul şi acrilonitrilul emulsionate, care se grefează pe trunchiul latexului de polibutadienă.

Reacţiile de grefare decurg foarte repede, monomerii introduşi reacţionînd cantitativ. Prin coagularea deshidratarea şi uscarea latexului rezultat se obţin pulberi de răşină acrilonitrilbutadienstirenice într-o variată gamă de sorturi, în funcţie de ingredientele, aditivii sau coloranţii introduşi. Pulberea obţinută este granulată şi ambalată.

În funcţie de condiţiile de lucru şi de ingredientele folosite se pot obţine răşini cu o rezistenţă medie sau ridicată la şoc, răşini cu curgere mare, răşini rezistente la căldură, răşini pentru placarea metalelor etc.

Procedeul descris este utilizat pe scară industrială în cinci instalaţii, în funcţiune, amplasate în Japonia, S.U.A., Olanda şi Argentina, o a 6-a instalaţie fiind în construcţie, în Japonia.

b. Procedeul International Synthetic Rubber

Acest procedeu continuu permite fabricarea răşinilor acrilonitrilbutadienstirenice sub formă de pulberi, într-o gamă foarte variată de tipuri, cu proprietăţi fizice diferite, în funcţie de destinaţia produselor finite. Procedeul cuprinde trei faze şi anume:

— fabricarea latexului de polibutadienă;
— grefarea celorlalţi monomeri;
— coagularea şi uscarea răşinii acrilonitrilbutadienstirenice.

În prima fază, butadiena şi o soluţie cu emulgatori şi alţi ingredienţi sînt trimise, cu ajutorul unor pompe dozatoare, în mod continuu, într-un reactor de polimerizare, în care, sub acţiunea unei temperaturi ridicate, polimerizarea are loc foarte repede în condiţii adiabatice.

Produsele rezultate din reacţie sînt trecute, de asemenea, continuu, printr-un evaporator rapid, în care are loc separarea butadienei nereacţionate (care se reciclează) de latexul de polibutadienă, ce se trimite la un rezervor de depozitare.

În cea de-a doua fază, atît latexul cît şi cei doi comonomeri(acrilonitrilul şi stirenul), precum şi o soluţie de emulgatori şi alţi ingredienţi sînt trimişi, continuu, cu ajutorul unor pompe dozatoare, în primul din cele două reactoare montate în serie, în condiţii controlate de temperatură şi presiune. În acest reactor, are loc îmbinarea latexului de polibutadienă cu ceilalţi doi monomeri. Grefarea acestora se finalizează în al doilea reactor, echipat cu dispozitive de amestecare. Cea de-a treia fază, şi anume coagularea copolimerului format, are loc într-un vas prevăzut cu dispozitive de amestecare, iar pulberea de răşină acrilonitrilbutadienstirenică rezultată este separată prin filtrare şi spălată înainte de uscare.

Procedeul descris, fiind continuu şi automatizat, utilajele sînt de dimensiuni mici iar instalaţia necesită foarte puţină manoperă pentru operare. De altfel, durata totală a procesului, pe toate cele trei faze, este de circa opt ore.

Procedeul descris a fost brevetat în numeroase ţări, în S.U.A. fiind acoperit de următoarele brevete: 3833532 şi 4034020.

În Anglia, procedeul a fost aplicat industrial, într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an, capabilă să producă o gamă foarte variată de răşini ABS, în funcţie de cerinţele pieţei.

65. *TOLUENDIIZOCIANATUL*

Procedeul Mitsui Toatsu Chemicals

Acest procedeu permite obţinerea toluendiizocianatului din toluen, hidrogen, oxid de carbon şi clor şi cuprinde următoarele faze:

— nitrarea toluenului la dinitrotoluen;
— hidrogenarea dinitrotoluenului la toluendiamină;
— fosgenarea toluendiaminei la toluendiizocianat;
— purificarea toluendiizocianatului;
— prepararea fosgenului.

Nitrarea toluenului se realizează, în proces continuu, prin tratarea acestuia cu un amestec sulfonitric. Dinitrotoluenul rezultat este separat de acizii reziduali folosiţi la nitrare, de toluenul nereacţionat, precum şi de alţi nitroderivaţi, ce rezultă, ca produse secundare, şi se trimite la reactorul de hidrogenare, unde, în prezenţa de catalizator, este hidrogenat continuu la toluendiamină. Aceasta se separă şi se purifică prin distilare.

Toluendiamina purificată este dizolvată într-un solvent, iar soluția formată este introdusă în reactorul de fosgenare, în care se introduce și fosgenul, sub formă de gaz. Din reacție rezultă toluendiizocianatul și acidul clorhidric. Acesta din urmă, împreună cu fosgenul nereacționat, se separă de toluendiizocianatul produs, pentru recuperare. Soluția de toluendiizocianat rămasă este supusă unei distilări în vid, pentru obținerea toluendiizocianatului pur, pentru recuperarea solventului și reciclarea lui la faza de fosgenare și pentru separarea gudroanelor, rezultate ca produse secundare.

Fosgenul necesar este obținut, într-o instalație auxiliară, din oxid de carbon și clor, în prezența unui catalizator.

În funcție de solicitările beneficiarilor, toluendiizocianatul se poate livra la trei concentrații diferite: 65%, 80% și 100%.

Consumurile specifice de materii prime pentru o tonă de toluen diizocianat de 80% sînt următoarele;

— toluen, kg	650
— acid azotic, kg	930
— clor, kg	960
— oxid de carbon, Nm^3	33
— hidrogen, Nm^3	93

Procedeul descris a fost industrializat într-o instalație cu o capacitate de producție de 25 000 t/an toluendiizocianat, pusă în funcțiune în anul 1981, în curs de construcție fiind o a doua instalație, cu o capacitate de producție de 42 000 t/an.

66. *UREEA*

Procedeul Mitsui Toatsu Chemicals

Deși în ultimul timp au apărut numeroase îmbunătățiri ale tehnologiilor de obținere a ureei, menite să reducă, în principal, consumurile energetice necesare obținerii acesteia, în această notă se redă succint noul procedeu MTC cu reciclare totală, întrucît acesta a fost experimentat în urmă cu trei ani și o nouă instalație de fabricarea ureei cu o capacitate de producție zilnică de 470 t a fost pusă în funcțiune, în anul 1982. Aceasta se adaugă celorlalte 76 de instalații în funcțiune, amplasate în 23 de țări ce folosesc vechiul procedeu MTC cu reciclare totală și a căror capacitate totală de producție depășește 18 200 000 t/an.

Noul procedeu constă, în fapt, din completarea instalației de uree cu reciclare totală, cu o instalație de separare de înaltă presiune, ce funcționează la presiunea de 80 at.

În aceste condiții, excesul de amoniac separat din produsele de reacție, în separatorul de înaltă presiune, este condensat, într-un absorber de înaltă presiune, în absorbantul ce provine de la absorberul de medie presiune. Căldura degajată în absorberul de înaltă presiune este transferată amoniacului lichid, ce se introduce în reactorul de sinteză a ureei, ca și soluția de carbamat de amoniu formată în absorberul de înaltă presiune, care se recirculă în reactor, la temperatura de 140°C.

În aceste condiții, produsele ce intră în reactor au o entalpie mai mare decît în procedeele convenționale și excesul de căldură este utilizat la obținerea aburului de joasă presiune, reducîndu-se astfel consumul de abur și de apă de răcire, pe ansamblul instalației.

Noul procedeu MTC cu reciclare totală mai conține și alte îmbunătățiri, ca: folosirea de evaporatoare cu film în cădere, pentru obținerea de uree granulată cu un conținut maxim de biuret de 0,8%, folosirea unui granulator cu pat fluidizat, pentru obținerea de granule mari, un nou sistem de reținerea pulberilor fine din instalația de granulare, precum și un sistem de recuperare a amoniacului și a ureei din produsele evacuate de la concentratorul în vid. Ca urmare, consumurile specifice de utilități pe tona de uree sînt următoarele;

— abur total de 40 at, t	1,02
din care:	
pentru proces t	0 75
pentru evitarea poluării mediului, t	0,27
— energie electrică, kWh	49
— apă de răcire ($\Delta t = 15°C$) m^3	56

67. *m-XILENDIAMINA*

Procedeul Mitsubishi Gas Chemicals-Badger

Acest procedeu permite obținerea *m*-xilendiaminei de înaltă puritate prin amoxidarea *m*-xilenului la izoftalonitril, urmată de hidrogenarea acestuia.

În prima fază, de amoxidare a *m*-xilenului, acesta este introdus împreună cu amoniacul și aerul într-un reactor de amoxidare cu catalizator în pat fluidizat. Din produsele rezultate din reacție, izoftalonitrilul este separat prin trecerea acestora printr-un scruber în prezența unui solvent organic în care izoftalonitrilul se dizolvă. Gazele reziduale sînt răcite pentru a reduce la minim pierderile de solvent și apoi incinerate.

Soluția de izoftalonitril este introdusă într-un reactor de hidrogenare cu catalizator în pat fix, unde, în prezența hidrogenului, este transformat în metaxilendiamină într-un solvent de hidrogenare. După terminarea procesului, din produsele rezultate, după separarea gazelor reziduale, acestea sînt trecute prin două stripere, în mod succesiv. În primul striper, are loc separarea și recuperarea solventului de hidrogenare iar, în al doilea, separarea și recuperarea solventului în care a fost absorbit izoftalonitrilul.

m-Xilendiamina brută se purifică prin distilare. Din fracțiile ușoare, ce se separă cu acest prilej, se recuperează 3-metilbenzilamina, care se reciclează în reactorul de amoxidare. Fracțiile mai grele și subprodusele rezultate, atît de la amoxidare, cît și de la hidrogenare, sînt incinerate.

Procedeul descris a fost aplicat în Japonia, încă din anul 1970, cînd a fost pusă în funcțiune o primă instalație, cu o capacitate de producție anuală de 1 200 t/an. În anul 1982, capacitatea de producție a acestei instalații a fost mărită la 4 000 t/an.

M.L.

(Continuare în nr. 11)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV, Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM. Serviciu export—import presă, P.O. Box 136—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie, nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și clară; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă pare să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita considerațiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu și concis, în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă că la sfîrșitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară și univocă să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice (de exemplu: peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7.7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

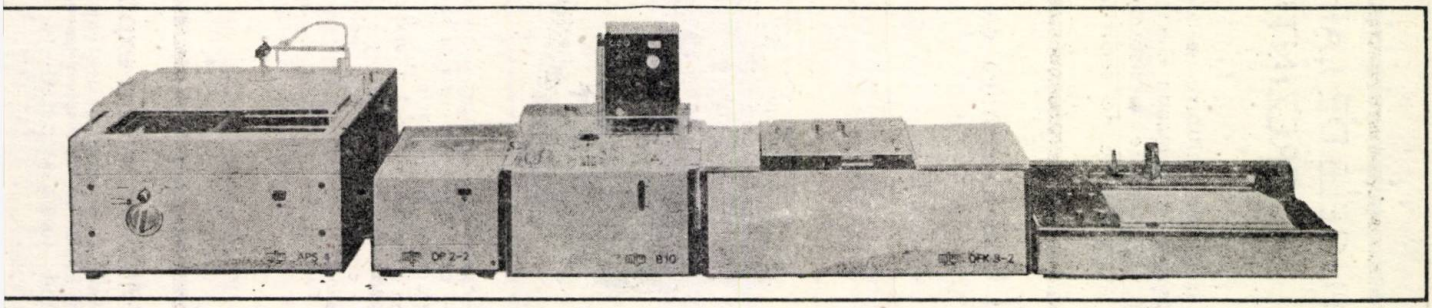
Pentru modificări redacționale esențiale, pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei. 139 telefon 49.22.60 Sect. 6 București. C.P. 12—202. cod. 77 101.

ore
ționalizare
rin automatizare
laboratorul
inic de chimie

NALIZOR AUTOMAT

ADM 300



meniul de utilizare al analizorului omat ADM 300, care funcționează baza principiului « FLOW-STREAM », unoscut și apreciat pe plan internațio- se întinde de la diagnosticul medical laborator la analiza apei și pînă la ochimie. Cu noul analizor automat ot analiza pînă la 200 probe/h pe unul mai multe canale. Analizorul asigură ultate deosebit de exacte la un consum us de probe și de reactivi. Colectarea ogă a valorilor măsurate cu ajutorul imprimante de linii sau colectarea, uarea și indicarea valorilor măsurate ajutorul unei instalații de evaluare 2—3 comandate prin microprocesor. tru diagnosticul medical de laborator fi realizate procedee pentru determi- ea următoarelor substanțe:

Determinarea

- glucozei în sînge (metoda reducției)
- glucozei în sînge (metoda o-toluidin)
- conținutul total de albumină în serul sanguin
- acidul uric în serul sanguin
- albuminei în serul sanguin
- ureii în serul sanguin
- creatininei în serul sanguin
- fosfatazei alcaline în serul sanguin (AP)
- leucinei-amino-peptidazei în serul sanguin (LAP)
- aspartazei-aminotransferazei (ASAT/GOT)

Solicitați prospectele noastre detaliate !

Partenerul nostru în Republica Socialistă România:
Secția de tehnică medicală
din cadrul Agenției comerciale
a Ambasadei RDG în R.S.R.
Str. Dumbrava Roșie 4, București, R. S. România

Exportator:

MLW intermed-export-import
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR – 1020 Berlin, Schicklerstrasse 5/7, P. O. B. 17

PUBLICOM

TEHNICĂ DE LABORATOR din RDG

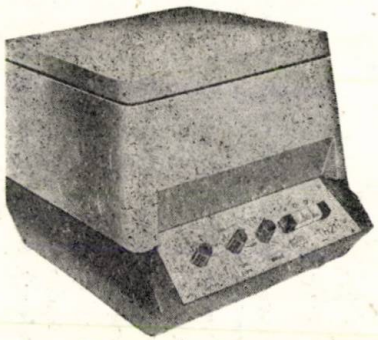
CENTRIFUGELE DE LABORATOR MLW PREZINTĂ:

● o gamă largă de utilizare ● construcţie modernă ● deservire uşoară ● comandă electronică ● un program cuprinzător de rotoare ● sistem de antrenare robust ● norme internaţionale de securitate ●

T51 Centrifugă de masă

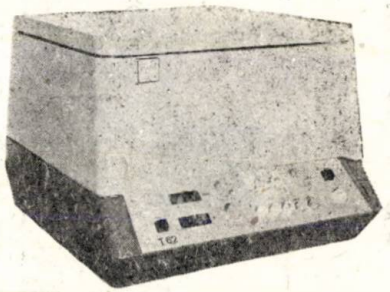
— produs de vîrf cu productivitate ridicată pentru utilizarea curentă în laborator
— nivel de zgomot redus datorită carcasei moderne din poliuretan expandat
— reducerea timpului de centrifugare prin valori de accelerare şi o mare capacitate de frînare
— programarea prin reglaj electronic a trei turaţii diferite
— blocarea mecanică şi electronică a capacului garantează securitatea maximă în exploatarea centrifugii

TH21 Centrifugă de masă



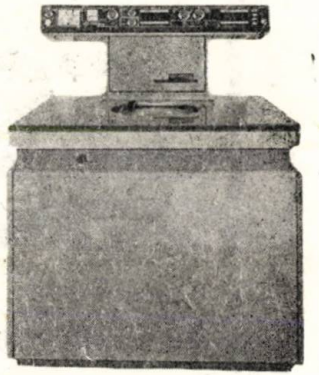
— centrifugă specială pentru determinarea valorii hematocritului
— rotorul hematocritului poate fi echipat cu încă trei microrotoare
— programul hematocritului face posibilă realizarea unui timp de centrifugare minim, o exploatare eficientă a centrifugii putînd fi adaptat normelor specifice ale ţării respective
— noul produs are aceleaşi caracteristici ale valorii de întrebuinţare ca şi centrifuga T 51

T62 Centrifugă de masă



— produs de vîrf cu productivitate ridicată
— centrifugare raţională cu stocarea programului în memorie
— indicarea numerică a turaţiei şi a timpului de funcţionare
— carcasă estetică din poliuretan expandat

UP65 Ultracentrifugă



— program de centrifugare zonală
— indicarea numerică a turaţiei
— indicarea numerică a temperaturii
— reglarea valorilor limită ale temperaturii
— programare automată a conectării pompei de difuzie
— limitator de turaţie
— frînă variabilă
— nivel de zgomot redus
— deservire uşoară

Solicitaţi prospectele noastre detaliate!

Exportator: **MLW intermed-export-import**
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR – 1020 Berlin, Schicklerstrasse 5/7, P.O.B. 17

Partenerul nostru în Republica Socialistă România:
Secţia de tehnică medicală
din cadrul Agenţiei comerciale
a Ambasadei R.D.G în R.S.R.
Str. Dumbrava Roşie 4, Bucureşti, R. S. România

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR REFINERIES AND
PETROCHEMISTRY
PLOIEȘTI — ROMANIA

PETROCHEMICAL WORKS

"SOLVENTUL"

TIMIȘOARA — ROMANIA

Producer and supplier of

● PLASTICIZERS AND AUXILIARIES

— Di-2-ethylhexyl phthalate, Ist, IInd and electrotechnical grades
— Dibutyl phthalate
— Di-2-ethylhexyl adipate
— Di-2-ethylhexyl sebacate
— Epoxidated soybean oil
— 2-Ethylhexyl epoxystearate
— Propylene glycol polyadipate

● INTERMEDIARIES FOR POLYURETANES

— Diethylene glycol and trimethylolpropane polyadipate
— Diethylene glycol polyadipate, treated and fireproof
— Diethylene glycol and glycerol polyadipate, treated

● ESTER SOLVENTS

— Ethyl acetate, technical grade
— *n*-Butyl acetate, technical grade

● MISCELLANEOUS PRODUCTS

— High density polyethylene
— 2-Ethylhexanol
— I-Buthanol
— Acetic acid, purified and technical grades
— Retort charcoal

For further information regarding its products, "SOLVENTUL" is at your disposal.

PETROCHEMICAL WORKS
"SOLVENTUL"
TIMIȘOARA — ROMANIA
Code 1900, 25 GĂRII Str.
Telephone: 11851
Telex: 043259

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea

PRODUCE ȘI LIVREAZ

SORTIMENTE DE POLICLORURĂ DE VINIL

OLTVIL — uz electrotehnic
OLTVIL — uz biomedical
OLTVIL — ambalaje pentru produse alimentare
OLTVIL — de la 58—70
Copolimeri clorură de vinil-acetat de vinil pentru discuri, lacuri și vopsele

PESTICIDE PENTRU AGRICULTURĂ

DIIZOCAB

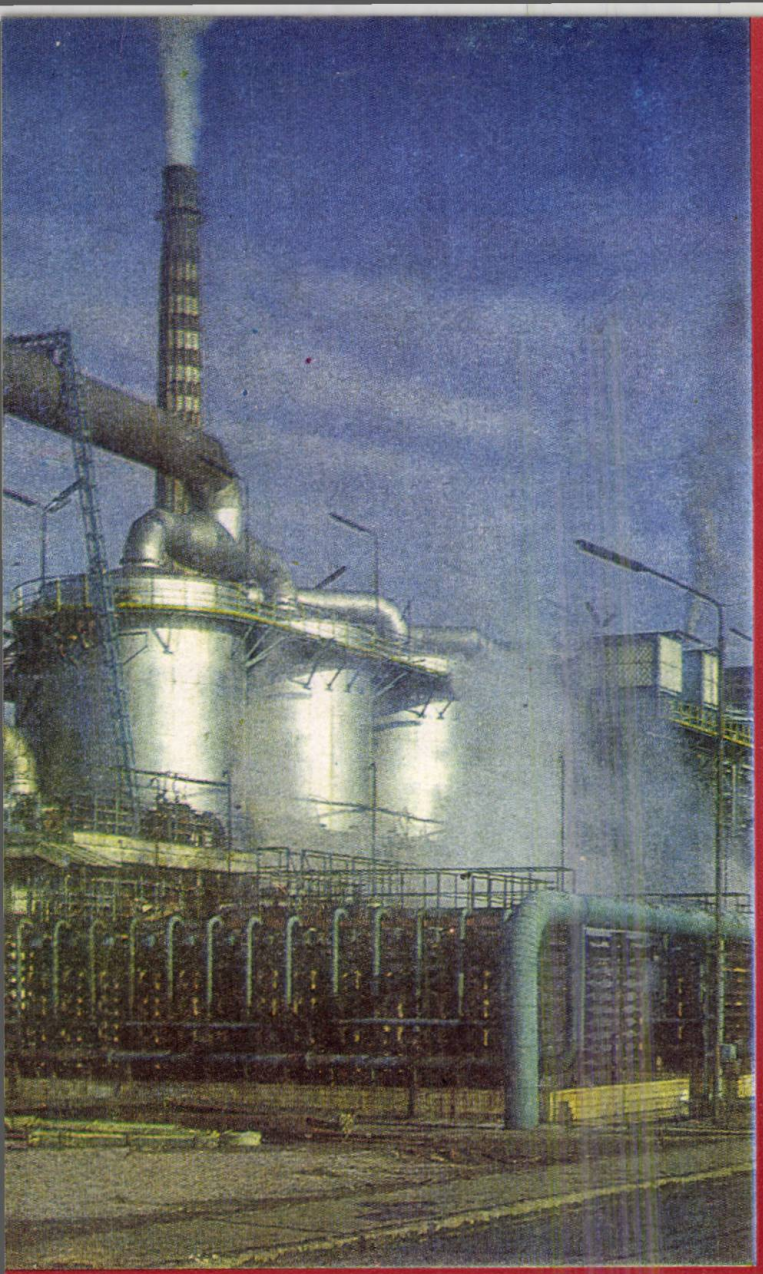
OLTICARB

OREDON

OLTITOX

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică electrolitică de
puritate
Leșie caustică 50%
Clor lichefiat
Acid clorhidric 32%
Sodă caustică fulgi



Centrala industrială
de metale
neferoase și rare
București

Intreprinderea Metalurgică de Metale Neferoase Baia-Mare

Str. Eliberării nr. 15
Telefon: 14001 • Telex: 33213
Baia Mare; Jud. Maramureș

Produce și livrează

Produse metalurgice

- bare și plăci din cupru fără oxigen
- bare și plăci din aliaje cupru-argint
- plăci din aliaj cupru-fosfor
- seleniu pur
- seleniu tehnic
- pulbere de cupru
- țevi din plumb
- table și plăci din plumb
- plumb decuprat

Produse chimice

- litargă
- miniu de plumb
- bioxid de mangan
- acid sulfuric
- acid clorsulfonic
- bioxid de sulf lichefiat
- selenit de sodiu
- azotat de argint
- tiosulfat de sodiu tehnic
- tiosulfat de sodiu — uz fotografic
- pământuri decolorante
- etilxantogenat de sodiu
- izo-butilxantogenat de sodiu
- oxigen gazos
- azot gazos

romanian chemical fertilizers

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independenței • Telephone: 49,50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B. 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE

"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania

PRODUSE COSMETICE

1984 MAR 8

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:
Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

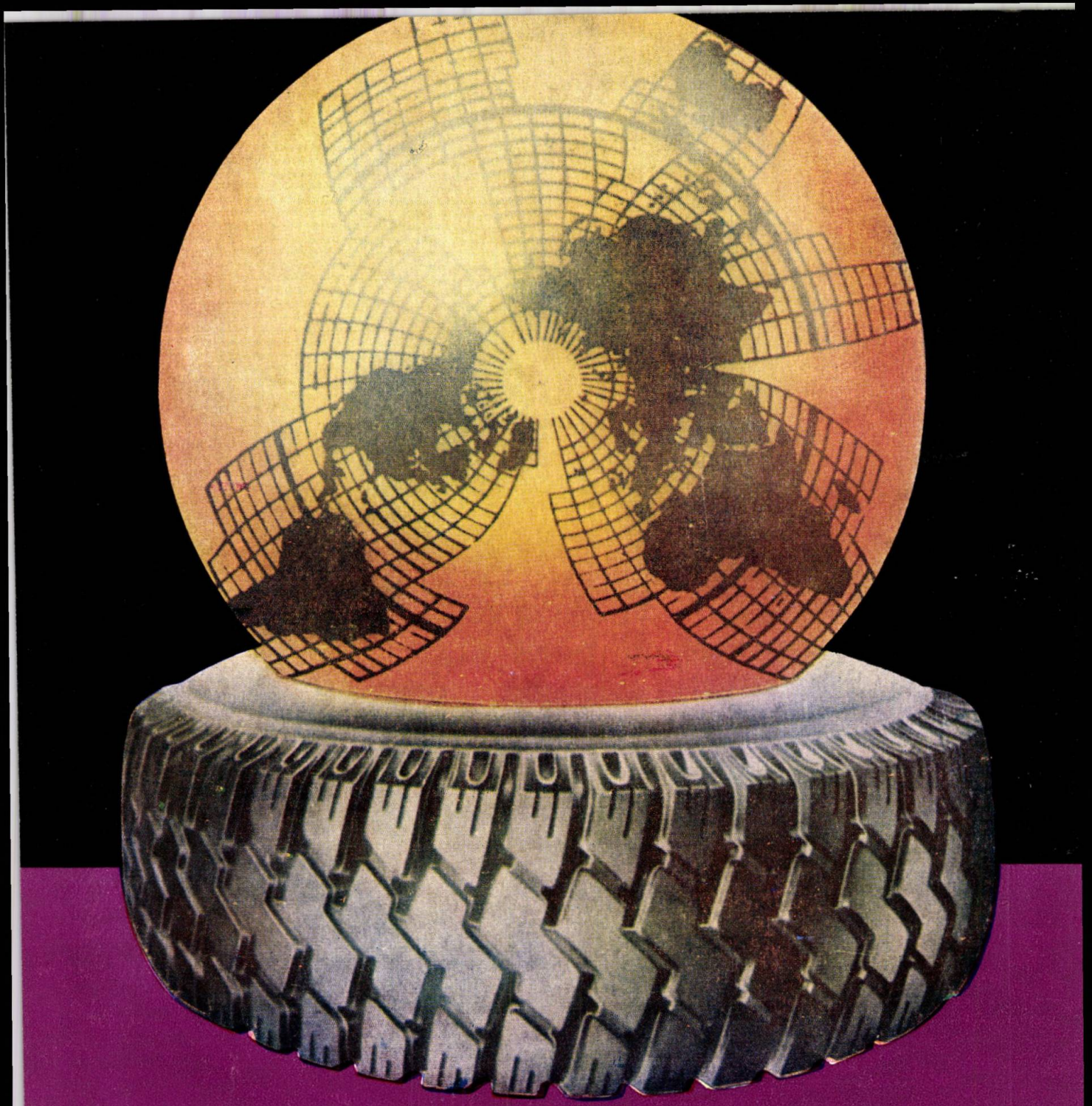
Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

noiembrie 1983
vol. 34 pag. 965—1060
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (11) 965—1060 (1983)

11



INDUSTRIAL CENTRAL FOR RUBBER AND PLASTICS PROCESSING
PRODUCES AND DELIVERS UNDER THE TRADE-MARKS

Danubiana

VICTORIA

- radial passenger car tyres in textile-textile and textile-metal construction
- diagonal truck tyres
- diagonal truck tyres in textile-metal and all steel construction
- radial and diagonal tractor tyres
- industrial tyres

Exporter: DANUBIANA ● Enterprise for Foreign Trade ● Bucharest — ROMANIA ● 202 A. Splaiul Independenţei ● Telephone: 49.50.60. 49.50.10; Telex: 11489, 10074; Danaz-R ● P.O.B. 3915 ● Cables: Danaz-R

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

noiembrie 1983
vol. 34 pag. 965—1060
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (11) 965—1060 (1983)

11

COLEGIUL DE REDACȚIE

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreședinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; G. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V. V. JINESCU; MARIA IONESCU (președinte); C. LUCA; D. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor-șef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ș. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ȘERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

N. VOICULESCU, L. DOMINTE și M. SPIRATOS
Aspecte ale chimiei unor oxime coordinate 973

F. MAȘALA, D. MITREA, E. DRĂGUȘIN, M. CERNEGA și B. BADER
Studiul unor sisteme bicomponente *s*-triazinice prin metode fizice 981

D. ZĂVOIANU, Ș. PERIȘANU, S. MOGA-GHEORGHE și C. BORNAZ
Structura și reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați derivați de la benziliden *p*-nitrofenilacetonitril 987

T. TĂVALĂ și D. BECHERESCU
Sinteza și studiul culorii pigmenților în sistemul NiO—TiO_2—xMO_3 989

S. CREȚU, I. PONORAN, C. CĂLIN, P. SÂRBU, G. ȚEPEȘ, S. MATACHE, EC. IONESCU și E. IONESCU
Eficiența economică a proceselor de sinteză a unor auxiliari textili preparați pe bază de acizi dicarboxilici și alchilamine 995

L. FILIPESCU. A. MEGHEA și M. MOCIOI
Mecanismul cristalizării bicarbonatului de sodiu 1000

V. SUĂRĂȘANU, G. PANAITESCU, I. DUMITRU
Modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse. Performanțele unor relații deduse din model în corelarea datelor de echilibru lichid—vapori 1004

S. MATACHE, D. CORDUNEANU și A. BORDEIANU
Termolabilitatea substanțelor. II. Determinarea experimentală a indicelui de termolabilitate 1010

I. SIMINICEANU și C. PETRILĂ
Simularea reactorului cu straturi adiabate de catalizator pentru sinteza amoniacului. I 1018

V. PAMFIL
Modele matematice ale corelației Gilliland 1022

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, E. TRÎMBIȚAȘU și O. PÎNTEA
Determinarea prin spectrofotometrie de absorbție atomică a conținutului de nichel din motorine 1025

I. RĂDOI, M. NEMEȘ și F. GOLUMBIOSCHI
Studiul comportării la coroziune a aliajelor de plumb în mediu de acid sulfuric, prin calcularea gradului de pasivitate 1030

SCURTE COMUNICĂRI

A. CIOBANU, A. NICOLAE, I. SĂNDULESCU și E. STĂNCULESCU
Metode de sinteză a acetatului de octil 1035

Documentare 1048 • Din țările socialiste 1047 • Noutăți pe meridiane 1038 • Recenzii 980, 994, 999, 1003, 1009, 1021, 1029, 1034

COPERTA: Combinatul Chimic-Giurgiu. Vedere parțială

CONTENTS

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS

Aspects Regarding the Chemistry of Some Coordinated Oximes 973

F. MAŞALA, D. MITREA, E. DRĂGUŞIN, M. CERNEGA, B. BADER

Investigation of Some Two-components and *s*-triazinic Systems by Physical Methods 981

D. ZĂVOIANU, Ş. PERIŞANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure and Reactivity of Nitrils. Heat of Combustion and of Formation of Some Alpha-, Beta-unsaturated Nitrils Derived from Benzyliden-*p*-nitrophenylacetonitril 987

T. TĂVALĂ, D. BECHERESCU

Synthesis and Colour Study of Pigments in the NiO—TiO_2—xMO_3 System 989

S. CRETU, I. PONORAN, C. CĂLIN, P. SARBU, G. TEPEŞ, S. MATACHE, EC. IONESCU, E. IONESCU

Economic Efficiency of the Synthesis Process of Some Textile Auxiliaries Prepared on the Basis of Dicarboxilic Acids and Alkylamines 995

L. FILIPESCU, A. MEGHEA, M. MOCIOI

Mechanism of Sodium Bicarbonate Crystallization 1000

V. SUĂRĂŞANU, G. PANAITESCU, I. DUMITRU,

Equilibrium Model of the Interactions in Restricted Molecular Systems. Performances of Some Relations Obtained from the Model in the Correlation of the Liquid-vapours Equilibrium Data 1004

S. MATACHE D. CORDUNEANU, A. BORDEIANU

Heat Sensitivity of Substances. II. Experimental Determination of the Thermolability Index 1010

I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ

Simulation of the Reactor with Catalyst Adiabatic Strata for Ammonia Synthesis. I 1018

V. PAMFIL

Mathematical Models of Gilliland's Correlation 1022

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, E. TRÎMBIŢAŞU, O. PÎNTEA

Determination of Nickel Content from Gas Oils by Atomic Absorption Spectrophotometry 1025

I. RĂDOI, M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI

Study of the Corrosion Resistence of Lead Alloys in Sulphuric Acid Medium by Calculation of the Passivation Degree 1030

BRIEF REPORTS

A. CIOBANU, A. NICOLAE, I. SĂNDULESCU, E. STĂNCULESCU

Synthesis Methods for Octyl Acetate 1035

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Chemical Plant Giurgiu. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. ВОЙКУЛЕСКУ, Л. ДОМИДЕ, М. СПИРАТОС

Аспекты химии некоторых координированных оксимов 973

Ф. МАШАЛА, Д. МИТРЯ, Е. ДРЭГУШИН, М. ЧЕРНЕГА, Б. БАДЕР

Изучение некоторых бикомпонентных и *s*-триазинных систем физическими методами 981

Д. ЗЭВОЯНУ, Ш. ПЕРИШАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, К. БОРНАЗ

Строение и реакционная способность нитрилов. Теплоты сгорания и образования некоторых альфа-, бета-ненасыщенных нитрилоб, производных от бензилиден-п-нитрофенилацетонитрила 987

Т. ТЭВАЛЭ, Д. БЕКЕРЕСКУ

Синтез и изучение цвет а пигментов в системе NiO-TiO_2-xMO_3 989

С. КРЕЦУ, И. ПОНОРАН, К. КЭЛИН, П. СЫРБУ, Г. ЦЕПЕШ, С. МАТАКЕ, ЕК. ИОНЕСКУ, Е. ИОНЕСКУ

Экономическая эффективность процессов синтеза некоторых вспомогательных веществ для текстильной промышленности, получаемых на основе дикарбоксильных кислот и алкиламинов 995

Л. ФИЛИПЕСКУ, А. МЕГЯ, М. МОЧОИ

Механизм кристаллизации бикарбоната натрия 1000

В. СУЭГЭШАНУ, Г. ПАНАИТЕСКУ, И. ДУМИТРУ

Модель равновесия взаимодействий в ограниченных молекулярных системах. Эффективность некоторых выведенных из модели соотношений при коррелировании данных по равновесию жидкость-пар 1004

С. МАТАКЕ, Д. КОРГДУНЕАНУ, А. БОРДЕЯНУ

Термонеуссойгдбость веществ.II.Экспериментальное определение показателя термонеустойчивости 1010

И. СИМИНИЧЯНУ, К. ПЕТРИЛЭ

Симулирование реактора с адиабатическими слоями катализатора синтеза аммиака. I 1018

В. ПАМФИЛ

Математические модели корреляции Гиллилянда 1022

С. НЯГОЕ, Л. АНТОНЕСКУ, Е. ТРЫМБИЦАШУ, О. ПЫНТЯ

Определение содержания никеля в дизельном топливе с помощью атомной спектрофотометрии абсорбции 1025

И. РЭДОЙ, М. НЕМЕШ, Ф. ГОЛУМБИОВСКИ

Исследование поведения при коррозии свинцовых сплавов в среде серной кислоты, оцененное путем расчета степени пассивации 1030

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ЧОБАНУ, А. НИКОЛАЕ, И. СЭНДУЛЕСКУ, Е. СТЭНКУЛЕСКУ

Октилацетат — методы синтеза 1035

Жследующие вступить в переписку с авторами могут обратиться по ОБщЛОщему адрессу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
ОБЛОЖКА: Химический комбинат Джурджу. Частный вид

INHALT

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS

Über die chemische Struktur einiger koordinierter Oxyme 973

F. MAŞALA, D. MITREA, E. DRĂGUŞIN, M. CERNEGA, B. BADER

Untersuchung durch physikalischen Methoden einiger *s*-Triazin- und Bikomponentsysteme 981

D. ZĂVOIANU, Ş. PERIŞANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Struktur und Reaktivität der Nitrile. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger von Benziliden-*p*-nitrophenilacetonitril derivierter ungesättigter α-, β-Nitrile 987

T. TĂVALA, D. BECHERESCU

Synthese und Studium der Farbe der Pigmenten aus dem $NiO—TiO_2—xMO_3$ — System 989

S. CREŢU, I. PONORAN, C. CĂLIN, P. SÂRBU, G. ŢEPEŞ, S. MATACHE, EC. IONESCU, E. IONESCU

Wirtschaftlichkeit der Syntheseverfahren für einige auf Basis von Dicarboxylsäuren und Alkylaminen hergestellte Textilhilfsmittel 995

L. FILIPESCU, A. MEGHEA, M. MOCIOI

Kristalisationsmechanismus des Natriumbikarbonats 1000

V. SUĂRĂŞANU, G. PANAITESCU, I. DUMITRU

Modell des Interaktionsgleichgewichts in beschränkten Molekularsystemen. Wirksamkeit einiger aus dem Modell zur Datenkorrelation des Flüssig-Dampf-Gleichgewichts abgeleiteter Beziehungen 1004

S. MATACHE, D. CORDUNEANU, A. BORDEIANU

Thermolabilität der Stoffe. II. Experimentelle Bestimmung des Thermolabilitätindices 1010

I. SIMINICEANU, C. PETRILĂ

Simulierung des Reaktors mit adiabaten Kathalysatorenbeeten für die Ammoniaksynthese. I 1018

V. PAMFIL

Mathematische Modelle der Gilliland-Korrelation 1022

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, E. TRÎMBIŢAŞU, O. PÎNTEA

Bestimmung des Nickelgehalts in Dieselölen durch atomare Absorptionsspektrophotometrie 1025

I. RĂDOI, M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI

Bestimmung des Korrosionsverhaltens der Bleilegierungen in Schwefelsäuremedium durch Berechnung des Passivitätsgrades 1030

KURZBERICHTE

A. CIOBANU, A. NICOLAE, I. SĂNDULESCU, E. STĂNCULESCU

Oktylazetat — Syntheseverfahren 1035

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

TITELBILD: Chemische Werke-Giurgiu. Teilansicht

SOMMAIRE

N. VOICULESCU, L. DOMINTE, M. SPIRATOS

Aspects concernant la chimie de quelques oxymes coordinées 973

F. MAŞALA, D. MITREA, E. DRĂGUŞIN, M. CERNEGA, B. BADER

Etude de quelques systèmes bicomposants *s*-triazyniques par méthodes physiques 981

D. ZĂVOIANU, Ş. PERIŞANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure et réactivité des nitriles. Chaleur de combustion et de formation de quelques nitriles alpha-béta-nonsaturés dérivés du benzylidène-p-nitrophénylacétonitrile 987

T. TĂVALĂ, D. BECHERESCU

Synthèse et étude de la couleur des pigments dans le système $NiO—TiO_2—xMO_3$ 989

S. CREŢU, I. PONORAN, C. CĂLIN, P. SÂRBU, G. ŢEPEŞ, S. MATACHE, EC. IONESCU, E. IONESCU

Efficience économique des processus de synthèse de quelques auxiliaires textiles préparés à base d'acides dicarboxyliques et alkylamines 995

L. FILIPESCU, A. MEGHEA, M. MOCIOI

Mécanisme de la cristallisation du bicarbonate de sodium 1000

V. SUĂRĂŞANU, G. PANAITESCU, I. DUMITRU

Modèle de l'équilibre des interactions en systèmes moléculaires restreints. Performances de quelques relations déduites du modèle dans la corrélation des données d'équilibre liquide-vapeurs 1004

S. MATACHE, D. CORDUNEANU A. BORDEIANU

Thermolabilité des substances. II. Détermination expérimentale de l'indice de thermolabilité 1010

I. SIMINICEANU. C. PETRILĂ

Simulation du réacteur à couches adiabates de catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac. I 1018

V. PAMFIL

Modèles mathématiques de la corrélation Gilliland 1022

S. NEAGOE, L. ANTONESCU, E. TRÎMBIŢAŞU, O. PÎNTEA

Détermination par spectrophotométrie d'absorption atomique du contenu en nickel des diesel-fuels 1025

I. RĂDOI, M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI

Etude du comportement à la corrosion des alliages de plomb en milieu d'acide sulfurique par le calcul du degré de passivité 1030

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. CIOBANU, A. NICOLAE, I. SĂNDULESCU, E. STĂNCULESCU

Méthodes de synthèse de l'acétate d'octyl 1035

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.

COUVERTURE: La combinat chimique Giurgiu. Vue partielle

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a primit titlul de Doctor Honoris Causa al Universității din Malta

După cum este cunoscut între 18—19 octombrie 1983 tovarășul Nicolae Ceaușescu președintele Republicii Socialiste România, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu au făcut o vizită de prietenie în Republica Malta. Cu această ocazie tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu i-a fost decernat, în cadrul unei ceremonii desfășurate la Universitatea din Malta, titlul de Doctor Honoris Causa al acestei importante instituții de învățămînt superior din țara prietenă.

Ceremonia prin care tovarășa Elena Ceaușescu a primit prestigiosul titlu al acestui vechi lăcaș de învățămînt superior relevă, semnificativ, înalta apreciere de care se bucură întreaga sa activitate, știința românească, evidențiind, în același timp, modul în care este privită în lume politica României consacrată păcii, respectului independenței și suveranității naționale, dreptului fiecărui popor la dezvoltare liberă, de sine stătătoare, întăririi colaborării și prieteniei între națiuni.

Prezidată de președintele Maltei, Agatha Barbara, care deține — conform tradiției — și funcția de cancelar ex-officio al Universității, Carmelo Mifsud Bonnici, prim viceprim-ministru, ministrul educației, prof. George Xuereb, rectorul universității, ceremonia a fost deschisă de dr. Victor Ferrito, apreciat specialist maltez în domeniul chimiei industriale, care a prezentat personalitatea și activitatea multilaterală a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, relevînd valoarea deosebită a cercetărilor pe care le-a întreprins în domeniul chimiei macromoleculare, importanța lucrărilor sale pentru dezvoltarea studiului teoretic al chimiei organice, larga lor aplicabilitate în practică. S-a subliniat, în același timp, rolul important al tovarășei Elena Ceaușescu în coordonarea muncii de cercetare în domeniul chimiei, în orientarea și sprijinirea, în calitatea sa de președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, a activității de creație științifică și introducere a progresului tehnic în România.

(Urmare în pag. 971)

Tovarășul Nicolae Ceaușescu a inaugurat cea de-a IX-a ediție a Tîrgului Internațional București

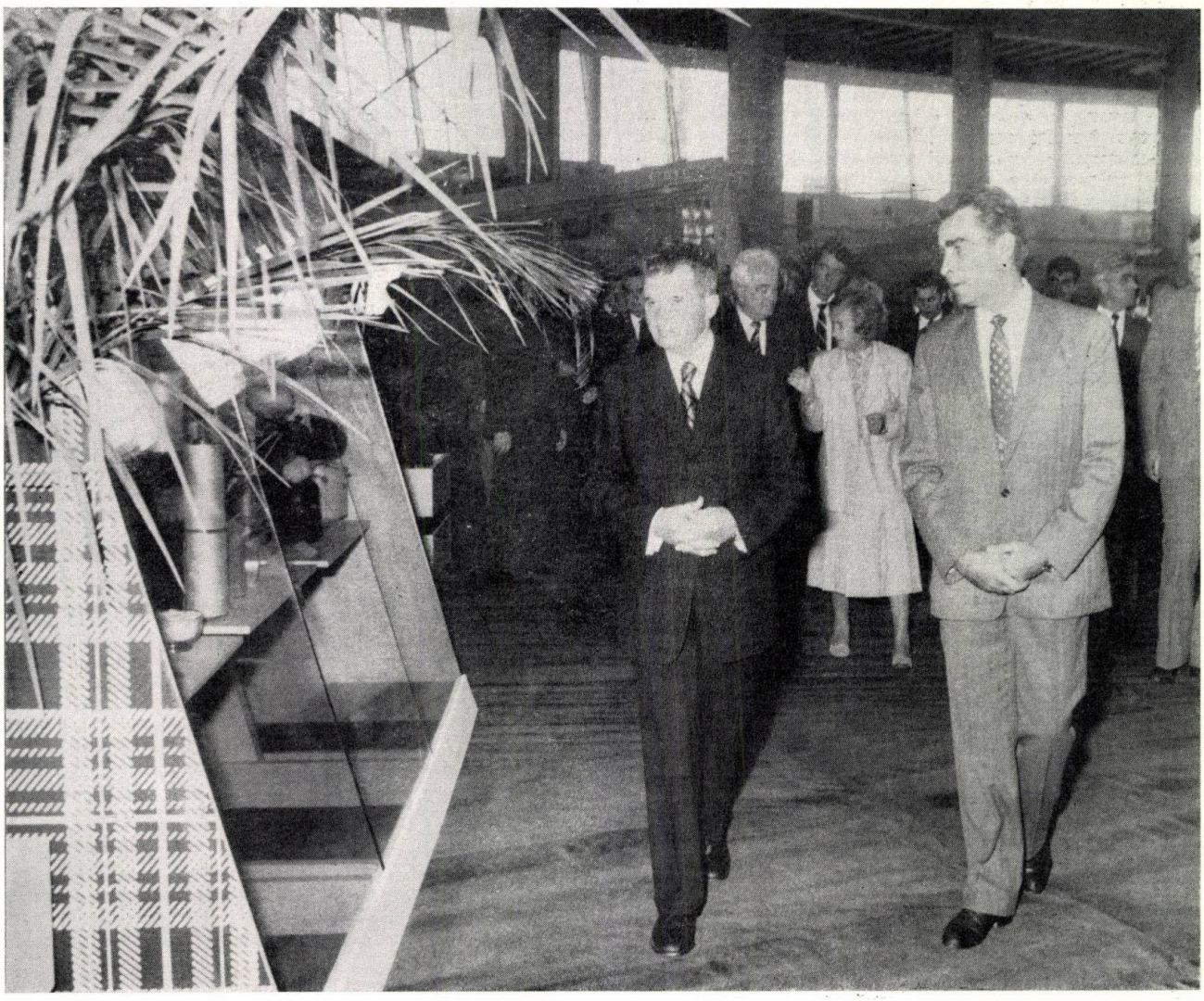
Între 9 și 13 octombrie a.c. s-a desfășurat în Capitala țării noastre cea de-a IX-a ediție a Tîrgului Internațional București. Constituindu-se într-o manifestare economică internațională de prim rang, actuala ediție inaugurată de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, a ilustrat în mod grăitor capacitatea industriei noastre de a realiza produse de înaltă tehnicitate și performanță, competitive pe plan internațional, posibilitățile în continuă creștere ale României de a participa la diviziunea internațională a muncii, dorința poporului român de a contribui, și pe această cale, la consolidarea înțelegerii și păcii între popoare.

La festivitate au luat parte tovarășa Elena Ceaușescu, tovarășii Constantin Dăscălescu, Lina Ciobanu, Ion Coman, Nicolae Constantin, Ludovic Fazekas, Alexandrina Găinușe, Petre Lupu, Manea Mănescu, Paul Niculescu, Constantin Olteanu, Gheorghe Oprea, Gheorghe Pană, Gheorghe Rădulescu, Ilie Verdeț, Ștefan Voitec, Ștefan Birlea, Miu Dobrescu, Petru Enache, Mihai Gere, Suzana Gâdea, Ștefan Mocuța, Ana Mureșan, Elena Nae, Ioan Totu, Ion Ursu, Richard Winter, precum și membri ai guvernului, conducători ai unor instituții centrale.

Desfășurată sub deviza „Comerț — cooperare — dezvoltare" actuala ediție a fost marcată, totodată, de prezența a numeroase firme străine din Europa, Asia, Africa, America de Nord și Australia care și-au oferit propriile produse și în același timp au desfășurat ample acțiuni în vederea realizării unor fructuoase contacte și tranzacții comerciale.

Vizita a început în Pavilionul Central la standurile industriei de mașini unelte, electrotehnică și electronică, metalurgie, chimie, industria lemnului, materialelor de construcții, industriei mici, cooperației, industriei alimentare și s-a încheiat cu vizitarea pavilioanelor naționale, a standurilor firmelor străine. În cursul vizitării acestora au fost subliniate bunele relații statornicite între țara noastră și statele reprezentate la TIB, dorința României și a țărilor participante de a-și întări și dezvolta în continuare conlucrarea pe tărîm economic, în interesul comun al cauzei păcii și înțelegerii în lume.

Printre sectoarele care au reținut în mod deosebit atenția conducerii de partid și de stat a țării noastre a fost și cel al chimiei. Prezentă cu un mare număr de produse în cadrul tîrgului, chimia românească a relevat marele său potențial productiv și de export, datorat ritmului înalt de dezvoltare, calității înalte a produselor.



Semnalul luminos ,,CHIMIA '83" care a dominat întreg etajul I al pavilionului central al Complexului Expozițional din Piața Scînteii ne-a introdus în teritoriul rezervat chimiei, unde pe o suprafață de peste 2000 m² 7 centrale industriale și peste 100 de întreprinderi de profil au etalat cîteva mii de exponate, între care noutățile au deținut o însemnată pondere.

Grafice și imagini sugestive au ilustrat amploarea fără precedent a dezvoltării chimiei românești în anii socialismului, mai cu seamă în perioada ce a trecut de la Congresul al IX-lea al Partidului, ca urmare a unui uriaș efort de investiții, a aplicării orientărilor și indicațiilor de covîrșitoare însemnătate ale secretarului general al partidului, președintele republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu.

Exponatele chimiei românești la TIB '83 au fost o dovadă grăitoare a hotărîrii oamenilor muncii din industria chimică de a duce la bun sfîrșit sarcinile de mare însemnătate ce le revin în acest an și pe întregul cincinal.

Secțiunea introductivă a pavilioanelor chimiei a cuprins aspecte ale vizitelor de lucru efectuate în unități ale ramurii de către tovarășul Nicolae Ceaușescu, împreună cu tovarășa Elena Ceaușescu ce se constituie și ele într-o elocventă dovadă a atenției deosebite pe care conducerea de partid și de stat a țării noastre o acordă industriei chimice.

Amploarea dezvoltării chimiei românești este demonstrată, printre altele, de ponderea substanțială — peste 15% — pe care industria chimică o deține în totalul producției industriale a țării. În acest cincinal, prin punerea în funcțiune a peste 400 instalații industriale avînd la bază tehnologii elaborate de Institutul Central de Chimie, ca și prin sporirea considerabilă a productivității muncii producția urmează să cunoască substanțiale creșteri cantitative, dublate de o permanentă preocupare către calitate, condiție determinantă a competitivității pe piața externă. Cîteva cifre sînt concludente: în comparație cu anul 1980 la sfîrșitul acestui cincinal producția de îngrășăminte și anvelope va crește de aproape două ori, la cauciuc sintetic, materiale plastice și rășini sintetice, fibre și fire chimice de peste două ori, în timp ce la medicamente aceasta se va tripla.

Toate acestea vor permite ca exportul de produse chimice care a crescut de peste 13 ori în ultimile trei cincinale, să înregistreze însemnate sporuri în special în direcția diversificării nomenclatorului și a creșterii ponderii produselor înalt prelucrate, cu precădere din domeniul chimiei de mic tonaj și a sintezei fine. Ca o dovadă a bunelor aprecieri de care se bucură produsele chimice românești în cele peste 110 țări în care se exportă se înscrie salba celor peste 50 de medalii de aur cu care acestea au fost distinse în ultimii ani la reputate concursuri internaționale.

Referindu-se la cele mai semnificative dintre realizările acestei ramuri, ministrul industriei chimice, Gheorghe Caranfil, a evidențiat rolul de mare însemnătate în obținerea succeselor de pînă acum al activității de cercetare științifică și inginerie tehnologică.

Aflată sub îndrumarea de înaltă competență a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, savant de renume mondial, prim viceprim-ministru al Guvernului și președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie și președinte al Consiliului Științific al Institutului Central de Chimie, activitatea desfășurată în acest domeniu s-a dovedit a fi hotărîtoare pentru progresul ramurii.

În continuarea fluxului expozițional, atenția a fost atrasă de vitrinele Centralei Industriale de Produse Anorganice — Rîmnicu Vîlcea. Aici au apărut produse intrate de mult în tradiția exportului românesc de chimicale: soda calcinată și soda caustică, bicarbonatul de sodiu, silicatul de sodiu.

Sînt etalate, totodată, produse noi cum ar fi propilenglicolul de uz farmaceutic, copolimerul clorură de vinil-acetat de vinil pentru lacuri, precum și o seamă de alte produse sodice și clorosodice care au o importanță deosebită pentru numeroase ramuri ale economiei naționale: industria textilă, hîrtiei și celulozei, a fibrelor chimice și viscozei, a sticlei, detergenților și săpunurilor.

Petrochimia și unitățile sale grupate în cadrul Centralei Industriale de Rafinării și Petrochimie — Ploiești, a cărei sarcină prioritară este creșterea gradului de prelucrare a țițeiului și gazului metan, a expus pe lîngă produsele din fabricația curentă o serie de noutăți din grupa produselor chimice organice, cum ar fi: alcool butilic etoxilat, alcool etilic etoxilat, nonilfenol etoxilat, precum și diverse sortimente de catalizatori pentru sinteza melaminei, hidrogenarea acetilenei, sinteza etil și izopropilaminei, a etilmercaptanului, reformarea catalitică a benzinelor ș.a.

Dintre masele plastice ce slujesc ca materii prime s-au remarcat polietilena Ropol și Argetena, policlorura de vinil cu mărcile Oltvil S, Rosevil S și S—D.

Producția cauciucurilor sintetice ce cunoaște o evoluție ascendentă a fost reprezentată de binecunoscutele sortimente: poli-izoprenic, butadienstirenic, terpolimeri, latexuri, și de asemenea de noutățile: cauciucul nitrilic și polibutadienic *cis*-1,4 destinate prelucrării într-o gamă largă de articole tehnice din cauciuc și anvelope.

Este un adevăr unanim recunoscut faptul că protecția plantelor împotriva dăunătorilor se sprijină tot mai mult pe mijloace chimice. Alături de produse intrate în circuitul industrial, în vitrinele C.I.R.P. — Ploiești au apărut noi sortimente cu eficiență sporită și grad de remanență scăzut cum ar fi: Triclorfon, Ortacid, Costratin, Divipan.

Orientarea către sporirea și diversificarea chimiei de sinteză fină și mic tonaj este evidentă în standurile Centralei Industriale de Medicamente, Cosmetice, Coloranți și Lacuri. Dintre cele peste 800 de sortimente de medicamente de uz uman produse astăzi în țara noastră, la TIB '83 s-au prezentat produsele de vîrf. Alături de binecunoscutele Gerovital, Aslavital, Trofopar, Ulcosilvanil, Boicil-forte, Covalitin — noutățile: Apilarnil și Apilarnil-prop, extracte larvare cu proprietăți biostimulatoare, Piafen — medicament cu acțiune analgesică energică și antiinflamatoare, Ergoceps—simpatolitic și vasodilatator periferic, Cornhidral — pentru reglarea tonusului vascular, Clotrimasol — cu acțiune antimicotică, Sinerdol — EH^R — antibiotic de semisinteză cu acțiune puternic tuberculostatică.

Într-o sugestivă prezentare — produsele cosmetice și de parfumerie — în primul rînd cele originale românești, dintre care Gerovital, Bellatrix, Pell-Amar, și-au dobîndit o binemeritată recunoaștere nu numai în țară, dar și peste hotare. Alături de ele noutățile acestei toamne expoziționale au fost: game complete pentru îngrijirea și tratarea tenului cum sînt de pildă Miss Otilia și Acanta, game pentru îngrijirea părului Lyss, fard și roșu de buze Arlechin, Dermin 1, 2, 3 — baie de plante cu acțiune de tonificare a epidermei și a circulației sanguine, gama Cordial — cu extracte de plante compusă din crema pentru ras și deodorant, gama Riposta — cu extract de aloe liquiritia compusă din cremă tonifiantă, crema Antirid, lapte pentru curățat tenul și fond de ten, trusa Adam pentru masajul picioarelor, deoparfumul Meteor pentru bărbați, deodorantul Dalia pentru femei.

Un șir de vitrine au prezentat produse realizate în cooperare cu renumite firme de profil: L'Oreal, Helena Rubinstein, Wella, Schwartzkopf, Gaba International Ltd.

Dintre detergenți, prezentați în reușite ambalaje, s-au remarcat noutățile: Eldet, Dero automatic, Detim și Unitim.

Coloranții, lacurile și vopselele, domeniu în care România se afirmă tot mai mult și-au etalat produsele cu variate întrebuințări, dintre care se remarcă: pigmenți cu calități tinctoriale superioare, emailuri pentru autoturisme, grunduri anticorosive, emailuri alchidice pentru protecția lemnului și a metalului, rășini epoxidice, rășini poliesterice, masă poliesterică ignifugă. Mostrele de aplicare pe fibre, lemn și metal demonstrează convingător diversitatea și eficiența noilor produse.

Noutatea numărul 1 a Centralei Industriale de Prelucrare Cauciuc și Mase Plastice au constituit-o la această ediție a tîrgului, anvelopele gigant. S-au remarcat încă de pe platforma exterioară anvelopa 30,00—51 52 PR destinată echipării autobasculantei de 100 tone (viteză de 50 km/oră) ce poate duce o sarcină maximă de 22 720 kg. Produsă la noua unitate de profil din Drobeta Turnu-Severin, această ,,premieră" a industriei românești de anvelope se asociază surorilor ei mai mici, dar de dimensiuni uriașe și ele: 23,1/18—26—16 PR, profil D 145 pentru echiparea combinei C 14; profil D 180 23,1/18—30—10 PR destinată tractorului A 1800—A 5000 și anvelopa 23,5—25—28 PR, profil D 158 ce echipează utilaje pentru lucrări în carieră, lucrări hidrotehnice, construcții de drumuri și construcții industriale — realizate toate de asemenea la Întreprinderea de Anvelope Drobeta Turnu-Severin.

Vitrinele centralei structurate pe destinații principale: construcții civile și industriale, agricultură, uz casnic etc. prezintă și alte produse noi: piese și repere pentru industria constructoare de mașini, industria electrotehnică, piese și repere Oltcit, pentru noile tipuri de turisme Dacia și ARO,

(Continuare la pag. 972)

(Continuare din pag. 968)

Secretarul Consiliului de conducere al Universității, Lawrence Ellul, a dat apoi citire rezoluției acestui organism referitoare la decernarea înaltului titlu de Doctor Honoris Causa în domeniul ingineriei tovarășei Elena Ceaușescu.

Momentul solemn în care rectorul universității a înmînat tovarășei Elena Ceaușescu bereta și toga academică a fost marcat de aplauzele întregii asistențe.

Președintele Republicii Malta, Agatha Barbara, a înmînat, apoi, potrivit multiseculare tradiții universitare, pergamentul prin care se consfințește, în limba latină, decernarea înaltului titlu onorific și a invitat-o, totodată, pe tovarășa Elena Ceaușescu să ia cuvîntul.

Cuvîntarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu

Stimată președinte al Republicii Malta,

Doamnelor și domnilor,

Doresc, în primul rînd, să mulțumesc conducerii Universității malteze pentru hotărîrea de a-mi acorda titlul de „Doctor Honoris Causa", pentru această cordială manifestare ce ne-a fost rezervată, pentru aprecierile rostite aici la adresa României socialiste, a științei și culturii românești.

Consider aceasta ca o expresie a sentimentelor de prietenie ce și le nutresc popoarele noastre, a bunelor relații dintre oamenii de știință și cultură români și maltezi.

Permiteți-mi să vă adresez, cu acest prilej, dumneavoastră, cadrelor didactice, studenților și colaboratorilor Universității, un salut călduros din partea mea, a tuturor oamenilor de știință și cultură din România.

Ne aflăm într-o vizită oficială de prietenie pe care președintele Republicii Socialiste România o face în țara dumneavoastră. Sînt convinsă că această vizită se va înscrie, prin rezultatele sale, prin înțelegerile la care s-a ajuns și documentele ce vor fi semnate, ca un moment de seamă în dezvoltarea prieteniei și colaborării româno-malteze.

Sîntem bucuroși că în cadrul vizitei am avut prilejul să vizităm și acest important așezămînt de învățămînt, știință și cultură al Maltei prietene. Prin întreaga sa activitate, Universitatea dumneavoastră — care are o bogată și îndelungată tradiție — aduce o contribuție de seamă la dezvoltarea științei și culturii malteze, la formarea și pregătirea cadrelor de specialitate necesare economiei, medicinei, artei și culturii, la îmbogățirea tezaurului de valori al cunoașterii și civilizației umane. Urez întregului colectiv al universității succese tot mai mari în activitatea deosebit de importantă pe care o desfășoară.

România socialistă, în cadrul politicii sale generale de dezvoltare economico-socială și de ridicare a nivelului de trai al întregului popor, acordă o importanță deosebită științei și tehnicii, pregătirii și formării cadrelor pentru toate domeniile de activitate. În acest scop, țara noastră alocă, an de an, importante fonduri pentru dezvoltarea învățămîntului, pentru modernizarea continuă a bazei tehnico-materiale a cercetării științifice, pentru crearea celor mai bune condiții de instruire și educare a întregului popor, de îmbogățire continuă a orizontului său cultural-științific. A fost generalizat învățămîntul obligatoriu de 10 ani și s-a trecut la generalizarea învățămîntului de 12 ani. Întregul tineret al țării noastre este cuprins în diferite forme de învățămînt.

În organizarea și desfășurarea învățămîntului din România punem un accent deosebit pe realizarea unei strînse legături între învățămînt, cercetare și producție, pe asigurarea unei temeinice pregătiri teoretice și practice a tineretului, în deplină concordanță cu necesitățile reale de dezvoltare a țării, cu cerințele progresului tehnic contemporan.

Asigurînd progresul susținut al tuturor ramurilor economiei naționale și vieții sociale, România desfășoară, în același timp, o politică de extindere și diversificare a colaborării și cooperării sale — economice, tehnico-științifice și culturale — cu celelalte state, pe baza deplinei egalități în drepturi, a respectului independenței și suveranității naționale, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc.

În acest spirit, doresc să subliniez importanța pe care țara noastră o acordă lărgirii colaborării internaționale pe tărîmul științei și culturii. Noi pornim de la convingerea că, în epoca în care trăim, cînd revoluția tehnico-științifică modernă cunoaște în întreaga lume o puternică dezvoltare, cînd știința capătă un rol tot mai însemnat în dezvoltarea societății, a civilizației umane, devine tot mai necesar ca oamenii de știință, învățămînt și cultură din toate țările să dezvolte legături tot mai strînse, o largă conlucrare și schimb de informații, în scopul asigurării progresului multilateral al popoarelor lor, al îmbogățirii continue a tezaurului de valori cu noi și noi cuceriri ale geniului uman.

Pornind de la toate acestea, consider că România și Malta sînt profund interesate ca — odată cu întărirea și dezvoltarea pe mai departe a colaborării economice — să conlucreze și să coopereze tot mai larg în viitor în domeniul cercetării științifice, al învățămîntului și culturii. Dorim ca între oamenii de știință și cultură să se stabilească contacte și legături tot mai strînse — și sînt convinsă că la aceasta își va aduce contribuția activă și universitatea malteză. Fără îndoială că promovarea largă a acestei colaborări și conlucrări va fi în folosul deplin al celor două țări și popoare, va servi cauza destinderii și colaborării internaționale.

Este un adevăr binecunoscut că dezvoltarea și progresul popoarelor nu pot fi asigurate decît într-un climat de încredere, colaborare și pace. Din păcate, însă, realitățile arată că în lumea de azi există mari pericole la adresa păcii și securității popoarelor. Are loc o agravare a situației internaționale, datorită în primul rînd, intensificării cursei înarmărilor, îndeosebi a înarmărilor nucleare, a pericolului amplasării în Europa de noi rachete cu rază medie de acțiune, care fac să sporească și mai mult primejdia unui război nuclear cu consecințe tragice pentru civilizația umană.

În aceste condiții grave este necesar mai mult ca oricînd ca toate popoarele, toate forțele iubitoare de pace să-și unească eforturile și să acționeze împreună, cu fermitate, pentru a opri cursul primejdios al evenimentelor spre confruntare și război, pentru a apăra pacea și civilizația, însăși viața pe planeta noastră.

Pornind de la aceste realități, poporul român se pronunță și militează cu toată hotărîrea pentru dezarmare nucleară, pentru neamplasarea rachetelor cu rază medie de acțiune în Europa, retragerea și distrugerea celor existente, pentru încetarea încordării internaționale și înlăturarea pericolului de război. Împreună cu întregul nostru popor, oamenii de știință și cultură din România, reuniți în cadrul Comitetului național „Oamenii de știință și pacea", participă la mari manifestări populare și desfășoară largi acțiuni în sprijinul păcii și dezarmării. Ei își afirmă cu hotărîre dorința de a-și uni eforturile și de a conlucra activ cu slujitorii științei și culturii din celelalte țări pentru a bara calea războiului și distrugerii, pentru a opri amplasarea noilor rachete pe continent și a determina să se treacă la măsuri practice, concrete, la dezarmare.

Astăzi, oamenii de știință și cultură de pe toate meridianele trebuie să acționeze cît mai uniți pentru a da răspuns marilor probleme ce confruntă omenirea — problemele subdezvoltării, ale energiei și materiilor prime, alimentației, sănătății, apărării mediului înconjurător — dar mai presus de toate ei trebuie să se regăsească uniți în fața pericolului de război, a primejdiei nucleare. Noi apreciem că acum, cînd în cursa absurdă a fabricării de noi arme tot mai distrugătoare se recurge tot mai mult la cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii moderne, cînd uriașe fonduri materiale și inteligență științifică sînt irosite de politica de înarmări, nu există o îndatorire mai de seamă a oamenilor de știință și cultură decît aceea de a milita cu toată forța pentru încetarea înarmărilor, apărarea omenirii de pericolul unui război nuclear, de a face totul pentru apărarea dreptului fundamental al oamenilor la viață, la pace, la existență liberă și demnă.

Doresc să-mi exprim convingerea că oamenii de știință și cultură din România și Malta vor dezvolta, împreună cu popoarele lor, o bună colaborare atît în domeniul tehnico-științific și cultural, cît și în lupta pentru dezarmare, securitate și pace, pentru promovarea nobilelor idealuri ale colaborării și înțelegerii între națiuni.

În încheiere, doresc să mulțumesc, încă o dată, pentru înaltul titlu ce mi-a fost acordat și să vă urez dumneavoastră, tuturor, multe succese și satisfacții în activitatea pe care o desfășurați pentru progresul și înflorirea științei și culturii, pentru pace.

Cuvîntarea rostită de tovarășa Elena Ceaușescu a fost primită cu deosebit interes și subliniată cu aplauze.

(Continuare din pag. 970)

elementi filtranți, saci țesuți din polipropilenă, produse sinterizate și diverse bunuri de consum.

Dintre articolele tehnice din cauciuc s-au remarcat furtunurile de înaltă și joasă presiune, curelele trapezoidale, garniturile profilate și presate, o serie de repere cu inserții metalice etc.

În cadrul vizitei tovarășa Elena Ceaușescu a arătat că este necesar să se urgenteze înfăptuirea programelor de asimilare a articolelor tehnice din cauciuc și mase plastice, să se realizeze sortimente cu caracteristici superioare din materiale noi, în scopul eliminării importurilor, asigurării necesarului intern și creării unor însemnate disponibilități pentru export.

În continuare — produsele Centralei Industriale de Îngrășăminte Chimice — Craiova. Într-o sugestivă etalare — numeroase tipuri de îngrășăminte azotoase, ce se bucură de o deosebită solicitare la export, dintre care, se menționează: îngrășăminte complexe NPK, uree cu microelemente, îngrășăminte lichide cu azot, superfosfat concentrat granulat, azotat de amoniu.

Un triptic de vitrine au înfățișat realizările celei mai noi ramuri ale industriei chimice din țara noastră: produsele fotosensibile. Deși intrată recent în producție, moderna fabrică de la Tîrgu Mureș a și asimilat 40 de sortimente, marea majoritate rod al concepției originale. Distingem alături de AZOIX — film radiografic medical, AZOPAN — film negativ pancromatic, GAMAGRAF — film radiografic industrial, hîrtia foto color și alb-negru, filmul fototehnic AZOCIT (ortho și contact), filmul document pancromatic AZOCOPY, pelicula cinepozitiv alb-negru și color.

În contextul schimbării calitative, de structură a industriei chimice, a dezvoltării ramurilor ce valorifică superior resursele naturale proprii, fibrele și firele chimice, dețin un rol însemnat. Standurile au înfățișat sortimentele superioare de fibre poliesterice, acrilonitrilice, poliamidice, polipropilenice destinate bunurilor de consum cît și produselor tehnice. Pe un podium special amenajat sînt etalate produsele realizate de societatea mixtă italo-română RIFIL, cu sediul la Săvinești, mult apreciate pe piața externă.

Centrala Industrială de Metale Neferoase și Rare prezintă exponate cu largi destinații realizate la Slatina, Baia Mare, Copșa Mică și Zlatna. În mod deosebit a fost evidențiată creșterea și diversificarea producției de aluminiu.

Standul produselor petroliere, organizat sub egida Centralei PECO a etalat benzine, motorină, uleiuri minerale, petroluri turboreactor, produse solubile, ca: parafine, cocs de petrol, bitumuri, unsori, vaseline, produse pentru auto: uleiuri lichide, antigel și antiaburire, detergenți auto, cosmetice auto.

Tîrgul internațional București '83 a reflectat gradul înalt al succeselor întregii noastre industrii. El a oferit un bun prilej de a amplifica aria schimburilor de mărfuri, de idei, cooperarea economică, tehnică și științifică internațională, de a crea climatul propice pentru împărtășirea experienței între specialiști, contribuind la promovarea unor raporturi de stimă și bună înțelegere între partenerii comerciali și cercetători în domenii foarte variate.

actualitatea în chimie

Premieră industrială la C.P.S. Govora — Instalația „PAREX"

De curînd a intrat în funcțiune o nouă instalație de site moleculare cu un înalt grad de complexitate, ale cărei produse sînt destinate separării n-parafinelor din industria petrochimică. Rod al creației specialiștilor români instalația „PAREX" — cum este denumită — constituie pentru proiectanți și constructori o serioasă probă de competență, ea realizîndu-se într-o perioadă mult mai scurtă de timp decît se anticipase, deoarece s-a trecut direct de la faza de laborator la cea de producție, fără etapa intermediară de pilotare.

Calculele estimative apreciază că noua instalație va realiza o economie de valută de circa 7 milioane dolari anual.

Un nou produs al industriei chimice — Epiclorhidrina

Colectivul de oameni ai muncii de la Combinatul Chimic din Giurgiu au raportat recent punerea în funcțiune în țara noastră a instalației de epiclorhidrină obținîndu-se de la început calitatea proiectată.

Tehnologia de fabricație a epiclorhidrinei a fost realizată sub îndrumarea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, în cadrul Institutului Central de Chimie.

Acest succes deosebit — rod al gîndirii cercetătorilor, proiectanților și constructorilor români — va permite crearea unei largi baze de materii prime de o importanță deosebită pentru dezvoltarea industriei românești, epiclorhidrina fiind materia primă pentru o serie de alte produse destinate dezvoltării industriei chimice.

Anvelope radiale fără cameră de aer

Specialiștii Institutului de Cercetări Prelucrare Cauciuc și Mase Plastice din București au elaborat o tehnologie originală pentru fabricarea anvelopelor radiale de camion fără cameră de aer și benzi de jantă. Anvelopele realizate pe baza acestei tehnologii au o siguranță mărită în funcționare, se obțin cu un consum redus de materiale, materii prime și energie, iar procesul de fabricație este mai redus. Din materialele economisite într-un an de zile, ca urmare a aplicării acestei tehnologii, se pot obține în plus 2 050 bucăți anvelope. De menționat că parametrii tehnici, calitativi și funcționali la care sînt realizate noile produse le face competitive pe piața mondială, fiind solicitate la export.

Un nou produs furajer: Diizobutil idendiureea

Centrul de Cercetări Chimice din Timișoara din cadrul Institutului Central de Chimie a elaborat tehnologia pentru sinteza unui nou produs furajer: diizobutilidendiureea, obținut din uree și aldehidă izobutirică, care conduce la rezultate remarcabile în furajarea animalelor.

În colaborare și cu aportul deosebit al Combinatului „Azomureș" a fost realizată și pusă în funcțiune prima instalație industrială. Experimentat pe un mare lot de animale, produsul a dat rezultate foarte bune, mai ales în îngrășarea tineretului taurin. Astfel, o cantitate de 200 grame aduce în furaje echivalentul a 300 grame proteine, adică a circa 3 kg furaje concentrate cerealiere. În acest an, chimiștii mureșeni pun la dispoziția zootehniei peste 1000 de tone din acest produs. Ca urmare a rezultatelor obținute, această experiență este prevăzută pentru dezvoltarea la capacități mari a acestui produs în cadrul Ministerului Industriei Chimice.

NICOLAE VOICULESCU
LUCIA DOMINTE
MIHAELA SPIRATOS

Aspecte ale chimiei unor oxime coordinate

C.Z. 547.288 : 4-386

Sînt descrise trăsăturile caracteristice ale combinaţiilor rezultate din reacţia dimetilglioximei şi salicilaldoximei cu ionii de Ni*(II)*, Pd*(II)* *şi* Cu*(II) şi comportarea chimică a acestora faţă de diverşi reactanţi chimici.*

The characteristics of the combinations resulted from the reaction of dimethylglyoxime and salicylaldoxime with the Ni(II), Pd(II, *and* Cu(II) *ions are described as well as their chemical behaviour as against various chemical reactives.*

Описываются характерные особенности соединений, образующихся в реакции диметилглиоксима и салицилальдоксима с ионами Ni*(II)*, Pd*(II)* *и* Cu*(II) и их поведение по отношению к различным химическим реагентам.*

Studiul reactivităţii ligandului complexat este cunoscut de peste o sută de ani [1]. Studiile efectuate în acest domeniu au scos în evidenţă că reactivitatea ligandului coordinat este foarte complicată. Coordinarea poate conduce la mascarea parţială sau totală a anumitor reacţii ale ligandului, dar în acelaşi timp permite altor reacţii să se producă mai uşor. Mascarea prin coordinare [2] se poate defini ca atenuarea sau înlăturarea completă a anumitor reacţii tipice ale ligandului.

Suprimarea anumitor reacţii ale ligandului prin coordinare a fost observată înaintea recunoaşterii compuşilor de coordinaţie ca o clasă aparte de substanţe.

În ceea ce priveşte clasificarea reacţiilor ligandului coordinat, astăzi s-a ajuns la un punct de vedere comun după care acestea se împart în patru mari categorii [3]:

a) reacţii de substituţie a unui ligand cu altul;

b) reacţii de izomerizare intramoleculară;

c) reacţii ale atomului metalic central (oxidare sau reducere);

d) reacţiile liganzilor coordinaţi.

Primelor trei tipuri de reacţii li s-a acordat o atenţie deosebită în literatură. Ultimele, reacţiile liganzilor coordinaţi, au constituit, în ultima vreme, obiectul unui număr restrîns de articole.

Chim. NICOLAE VOICULESCU, chim. LUCIA DOMINTE şi chim. MIHAELA ŞPIRATOS, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru oni"-Iaşi.
P

Dimetilglioxima, salicilaldoxima şi chelaţii lor cu ionii de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II)

Utilizarea reactivilor organici în chimia analitică nu s-a limitat numai la aplicaţii practice. În dorinţa de a îmbogăţi şi lărgi domeniul de aplicaţie al acestor combinaţii chimice, prin conferirea caracterelor selective reacţiilor de identificare sau separare, cercetările s-au îndreptat spre elucidarea mecanismelor intime ale coordinării.

Dintre reactivii organici analitici, foarte puţini sînt cunoscuţi şi utilizaţi ca dimetilglioxima (în continuare va fi abreviată ca $DMGH_2$, iar radicalii ca DMGH, respectiv DMG). Acest reactiv, datorită selectivităţii lui în reacţiile cu ionii de Ni (II) [4—17] şi Pd (II) [4, 5, 7, 10, 11, 13, 16] a fost utilizat în determinările calitative, cantitative, gravimetrice şi colorimetrice ale acestor ioni.

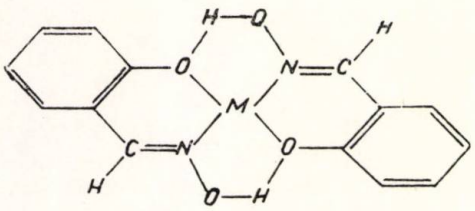
Salicilaldoxima este un reactiv organic care formează complecşi cu o serie de ioni metalici şi care în anumite cazuri poate să devină specific printr-un control riguros al *p*H-ului mediului de precipitare. Acest reactiv este utilizat ca reactiv specific pentru Cu(II).

F l a g g şi F u r m a n [18] au studiat reacţiile a 72 de ioni metalici cu acest ligand. O problemă destul de dificilă o constituie izolarea chelaţilor în stare solidă (în special a elementelor trivalente) şi elucidarea structurii lor.

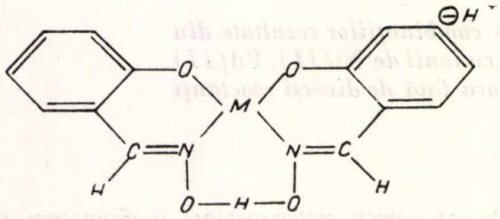
Aspectele teoretice şi practice privind utilizarea salicilaldoximei în analiza chimică au constituit subiectul mai multor articole de literatură [19—26].

Un studiu *p*H-metric al formării complecşilor a arătat că ligandul care formează complecşi cu metalele tranziţionale este anionul monovalent al salicilaldoximei. Formula compuşilor formaţi prin legarea

a două molecule de salicilaldoximă se poate reprezenta în două moduri (formulele I şi II).



I



II

Compuşii formaţi cu ionii de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II) corespund formulei I.

Stabilitatea chelaţilor formaţi de salicilaldoximă cu diferiţi ioni metalici este determinată de mai mulţi factori. La efectul de stabilizare, determinat în primul rînd de cîmpul ligandului, se adaugă acţiunea stabilizantă determinată de legăturile de hidrogen existente în aceşti chelaţi şi cea determinată de legăturile π donoare, prin transferul electronilor de la metal la ligand [27, 28]. Formarea legăturilor π între metale şi atomii donori este considerată de mare importanţă în cazul multor complecşi [29]. În cazul complecşilor cu Ni(II), se presupune că la formarea dublelor legături participă perechea de electroni *d* ai metalului şi o orbită vacantă *p* sau *d* a atomului donor [30].

Date structurale şi natura legăturilor de hidrogen

Într-una din lucrările sale, F e i g l [31] a accentuat importanţa înţelegerii clare a constituţiei compuşilor metal-organici şi a combinaţiilor complexe interne. Întregul proces de dezvoltare şi extindere a aplicabilităţii reactivilor organici depinde, desigur, de studiile care vor conduce la o mai completă cunoaştere a structurii acestor molecule.

Dimetilglioxima a fost întrebuinţată multă vreme ca reactiv analitic, dar structura cristalină precisă [32] a fost comunicată mult mai tîrziu. Dimetilglioxima cristalizează în sistemul triclinic [33]. H a m i l t o n [34], într-un studiu de difracţie cu neutroni, determină cu mai multă precizie poziţia tuturor atomilor, inclusiv a celor de hidrogen. El găseşte că legăturile O—H. . .N, nu sînt în linie dreaptă, ci formează un unghi O—H. . .N de 140°. În stare cristalină, dimetilglioxima se găseşte în forma *sin*. Pentru complexare este necesară forma *anti*, care ia naştere în soluţie.

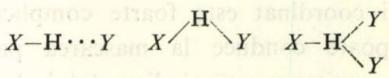
Determinările structurale prin difracţie cu raze X în cazul Ni (II) $(DMGH)_2$ [35—37] şi Pd (II) $(DMGH)_2$ [36, 38, 39] au confirmat justeţea formulelor structurale ale acestor compuşi propuse pe baza analizelor şi comportamentului chimic. Mai mult, ele au scos în evidenţă că formula este mai simetrică decît cele propuse anterior, datorită efectului de rezonanţă. Structura lor cristalină demonstrează în plus planaritatea moleculei, interacţiunile slabe metal-metal care au loc în Ni(II) $(DMGH)_2$ şi Pd(II) $(DMGH)_2$ şi probabilitatea legăturilor de hidrogen, O—H. . .O.

Examinarea în profunzime a structurii cristaline a Cu(II) $(DMGH)_2$ [40—42] a scos în evidenţă structura mai complicată a acestui compus. În stare solidă, Cu(II) $(DMGH)_2$ se găseşte sub formă de dimer, iar molecula este lipsită de planaritate.

Studiile cu raze X, efectuate asupra salicilaldoximei [43] şi derivaţilor ei cu Ni(II) [44—47], Pd(II) [48, 49] şi Cu(II) [50] au scos în evidenţă că legăturile de hidrogen, existente în aceste combinaţii, sînt dintre cele mai scurte şi mai puternice. În chelaţi ele au loc între atomul de oxigen oximic al unui radical organic şi atomul de oxigen fenolic al celui de-al doilea radical existent în molecula bis-salicilaldoximaţilor de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II). Pentru chelaţi s-a găsit o configuraţie *trans*-planară distorsionată.

În oximele libere există legături de hidrogen inter- şi intramoleculare, iar în chelaţii lor cu ionii de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II), legături de hidrogen intramoleculare destul de puternice.

Legăturile de hidrogen pot fi: în linie dreaptă (I), unghiulare (II) şi bifurcate (III).



I II III

Cele mai multe din legăturile de hidrogen intermoleculare sînt în linie dreaptă (I) [51]. În schimb, legăturile de hidrogen intramoleculare, cum sînt cele din bis-dimetilglioximaţii şi bis-salicilaldoximaţii de Ni(II), Pd(II), şi Cu(II)), trebuie să fie unghiulare deoarece acestea corespund unghiurilor normale de legătură. Ni(II) $(C_7H_6O_2N)_2$ este cel mai reprezentativ exemplu al acestui mod de legare. Excepţie face Ni(II) $(DMGH)_2$ în care legăturile de hidrogen par a fi în linie dreaptă [52].

Studiile de absorbţie în IR asupra bis-dimetilglioximaţilor [53—64] şi bis-salicilaldoximaţilor [65] de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II) arată că maximul de absorbţie al grupării OH nu apare în domeniul spectral caracteristic. Această absenţă indică faptul că grupele OH din oximele libere şi-au schimbat foarte mult identitatea prin formarea chelaţilor.

După O s h i d a şi colab. [61], legăturile de hidrogen foarte scurte din aceste combinaţii, constituie o categorie aparte de cele obişnuite şi ele nu pot fi explicate nici pe baza mecanismului prin transfer de protoni, ca în cazul acido-bazelor [66], nici prin transfer de energie, ca în cazul sistemelor biologice [67]. În modelele mai recente [68, 69], legătura de hidrogen din aceşti compuşi este reprezentată printr-o funcţie de potenţial cu două poziţii de energie minimă ale protonului. Cu descreşterea distanţei

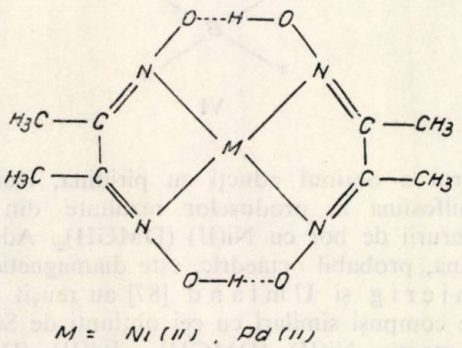
dintre cele două minime, bariera de potențial este redusă la cazul limită a legăturii de hidrogen simetrice corespunzătoare unui singur minim. Pe baza studiilor în IR asupra oximelor și chelaților lor nu a fost posibil să se stabilească dacă legătura de hidrogen este la oxigen, O—H. . .O, sau la azot, O—H. . .N.

Legăturile de hidrogen existente în oximele libere se deosebesc de cele din chelați prin modul de realizare și prin tăria lor. În dimetilglioximă legăturile de hidrogen intermoleculare, O—H. . .N, se stabilesc între oxigenul oximic și atomul de azot al moleculei vecine, determinînd în felul acesta unirea unui număr infinit de molecule. În salicilaldoximă [43, 65] există legături de hidrogen inter- și intramoleculare. Legăturile de hidrogen intramoleculare se stabilesc între oxigenul fenolic și atomul de azot, O—H. . .N, iar cele intermoleculare între oxigenii oximici O—H. . .O, și sînt de aproximativ două ori mai slabe decît cele intramoleculare.

Interacțiunea chimică a oximaților cu diverși reactanți chimici

Liganzii cu mai multe grupe donoare, printre care și grupele hidroxil, coordinează în așa fel încît grupele hidroxil rămîn necoordinate. Aceste grupe hidroxil necoordinate pot fi esterificate și eterificate cu agenți de esterificare, respectiv de eterificare. Deși studiile efectuate pînă în prezent în acest domeniu nu au ajuns la un acord deplin, se pare însă că în cele mai multe cazuri astfel de grupe se esterifică și se eterifică extrem de greu.

Mascarea reacțiilor tipice grupei hidroxil în cazul dimetilglioximei coordinate [70 — 72] față de agenții de esterificare și eterificare este atribuită legăturilor de hidrogen, O—H. . .O, extrem de stabile. Dintre complecșii dimetilglioximei cei mai studiați sînt cei cu Ni(II) și Pd(II) (formula III).



M = Ni (II) , Pd (II)

III

Cercetările au scos în evidență lipsa, sau mai corect spus, o descreștere a reactivității hidrogenului rămas la grupa hidroxil din aceste combinații.

Ciugaev [73], în 1914, a comunicat că acești compuși nu reacționează cu izocianatul de fenil.

În 1925, Barker [74] încearcă reacția Ni(II) $(DMGH)_2$ cu anhidrida acetică în eter anhidru. În aceste condiții experimentale Ni(II) $(DMGH)_2$ se acetilează ușor, dînd un derivat diacetilat. Mai mult, Barker a găsit că derivatul diacetilat, tratat cu iodură de metil sau sulfat de metil, în absența apei, formează produse de adiție, care sub acțiunea amoniacului anhidru refac bis-dimetilglioximatul de nichel(II) și iodura de metilamoniu.

Brady și Muers [75] au găsit că Ni(II) $(DMGH)_2$ nu degajă metan în reacția cu iodura de metilmagneziu în eter amilic. Astfel ei obțin un test negativ pentru hidrogenii activi prin reacția Zerewitinov. De asemenea, ei au fost primii, care, pe baza inerției chimice și simetriei moleculei, au sugerat prezența legăturilor de hidrogen între hidrogenii grupelor hidroxil și oxigenii oximici. Cercetările mai recente [76] au găsit că reactivitatea dioximelor complexate nu depinde de distanța O—O, exprimată prin tăria punților de hidrogen, în reacția acestora cu bromura de metilmagneziu.

Consecință a reactivității reduse a hidrogenilor oximici, prin formarea compusului complex intern cu ionii de Ni(II) și Pd(II), este faptul că dimetilglioxima se dizolvă în soluții puternic bazice, în timp ce combinațiile precipită din astfel de soluții prin adăugarea de cationi adecvați. Aceste concluzii nu sînt în contradicție cu lucrarea lui Thilo și Friedrich [77] în care au afirmat prepararea compusului $NaHNi(DMG)_2$ prin tratarea Ni(II)$(DMGH)_2$ cu etoxid de sodiu în alcool absolut. Compusul cristalin este ușor descompus de apă.

Feigl și Suter [78] au observat că Pd(II) $(DMGH)_2$ funcționează ca acid în soluțiile puternic bazice, reușind să izoleze sărurile de potasiu și de bariu ale acestuia. Aceste săruri, în schimb, refac cu acizii diluați complexul intern inițial. Aceiași autori au scos în evidență că Pd(II) $(DMGH)_2$, în soluții puternic bazice, acționează ca un anion complex.

Rolul hidrogenului din cea de-a doua grupă hidroxil a fost pus în evidență prin utilizarea eterilor monometilici ai dioximelor ca agenți de complexare. Acești eteri monometilici reacționează cu ionii de Ni(II)

$$\begin{array}{l} R-C=N-OH \\ \quad | \\ R-C=N-OCH_3 \end{array}$$

numai în condiții speciale, iar compușii rezultați [75, 77] sînt relativi nestabili. Încercarea inversă de eterificare a grupelor OH din oximele coordinate cu iodură de metil nu a condus la obținerea eterului oximic coordinat.

Paneth și Thilo [79] au obținut din reacția Ni(II) $(DMGH)_2$ cu acidul clorhidric, un produs solid de culoare gri-albastru, care corespunde formulei: Ni(II) $(DMGH)_2 \cdot 2HCl$. Prin faptul că la electroliză hidrogenul și Ni(II) $(DMGH)_2$ sînt puși în libertate la catod, autorii au dedus că structura noului compus este $[Ni(II)\ (DMGH_2)_2]Cl_2$. Această formulare a constituit obiectul altor articole [71, 80, 81], care infirmă această formulă. Culoarea albastră sugerează prezența nichelului tetra- sau octa-coordinat [82, 83]. Momentul magnetic de 3,07 MB (compatibil cu ambele aranjamente), găsit pentru acest compus, corelat cu proprietățile chimice, au arătat că formularea corectă a compusului este $[Ni(II)\ (DMGH_2)_2Cl_2]$, iar configurația cea mai probabilă este cea octaedrică.

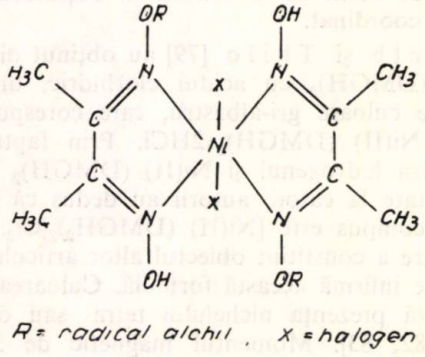
Sharpe şi Wakefield [71] au comunicat că şi Pd(II) $(DMGH)_2$ formează cu acidul clorhidric un compus similar cu cel de nichel, [Pd(II) $(DMGH_2)_2Cl_2$]. În acelaşi articol, ei au comunicat că [Ni(II) $(DMGH_2)_2Cl_2$] şi [Pd(II) $(DMGH_2)_2Cl_2$] reacţionează cu clorura de acetil formînd complecşi care conţin ligandul acetilat. Reacţia clorurii de acetil cu [Pd(II) $(DMGH_2)_2Cl_2$] a fost infirmată de aceiaşi autori [72]·[Ni(II) $(DMGH_2)_2Cl_2$] după părerea lor dă cu clorura de acetil un derivat diacetilat verde-gălbui, care este paramagnetic.

Krause şi colab. [3] au găsit însă că din reacţia bis-dimetilglioximaţilor de Ni(II) şi Pd(II) cu clorura de acetil rezultă ca produse M(II) (DMGH)Cl şi radicalul diacetilat liber, infirmînd complet rezultatele obţinute de Sharpe şi Wakefield.

Bis-dimetilglioximatul de cupru(II), în contact cu anhidrida acetică [84] formează un precipitat de culoare albastră. Cînd s-a adăugat însă anhidrida acetică în soluţie benzenică peste Cu(II) $(DMGH)_2$ solid, formarea precipitatului albastru nu a mai avut loc.

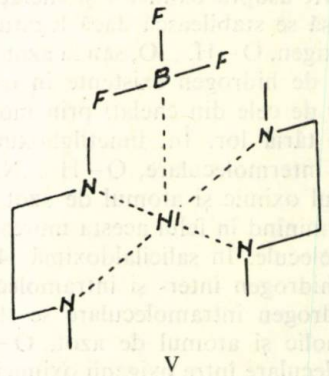
Spre deosebire de Ni(II) $(DMGH)_2$ şi Pd(II) $(DMGH)_2$ care nu reacţionează cu izocianatul de fenil, s-a observat că Cu(II) $(DMGH)_2$ este descompus parţial de acest reactant. S-a remarcat, de asemenea, că Cu(II) $(DMGH)_2$ solid reacţionează imediat cu sulfatul de metil [84], trecînd în soluţie şi formînd un precipitat verde, a cărui compoziţie n-a fost încă stabilită. În benzen reacţia are loc mult mai încet. Faţă de iodura de metilmagneziu, Cu(II) $(DMGH)_2$ se comportă asemănător ca bis-dimetilglioximaţii de Ni(II) şi Pd(II). Autorii [84] au ajuns la concluzia că Cu(II) $(DMGH)_2$ în soluţie este mai puţin reactiv decît în stare solidă şi au arătat că grupele OH din Cu(II) $(DMGH)_2$ solid au o reactivitate chimică mai mare decît cele din Ni(II) $(DMGH)_2$ şi Pd(II) $(DMGH)_2$.

Prin reacţia Ni(II) $(DMGH)_2$ cu halogenurile de alchil rezultă compuşi [85] corespunzători formulei IV:



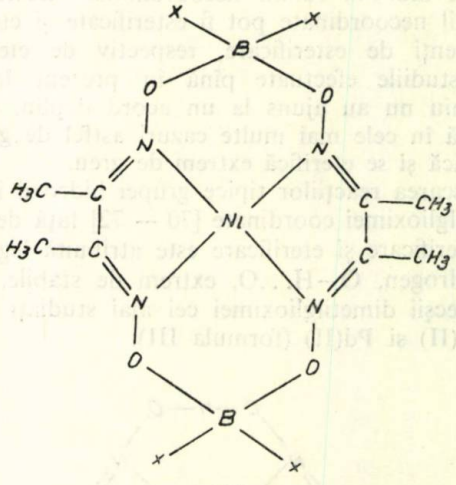
IV

În anul 1962, Schrauzer [86], presupunînd că orbitala d_{z^2} a nichelului din Ni(II) $(DMGH)_2$, poate interacţiona cu un orbital hibrid sp^3 neocupat, încearcă să obţină compuşi corespunzători formulei V:



V

prin acţiunea trifluorurii de bor asupra bis-dimetilglioximatului de nichel(II). Un compus corespunzător acestei formule n-a putut fi izolat, în schimb Schrauzer a obţinut o serie de compuşi care fac parte dintr-o nouă clasă de compuşi care corespunde formulei VI:



VI

Autorul a obţinut aducţi cu piridina, izonitrili şi trifenilfosfina ai produselor rezultate din reacţia trifluorurii de bor cu Ni(II) $(DMGH)_2$. Aductul cu piridina, probabil octaedric, este diamagnetic.

Thierig şi Umland [87] au reuşit să sintetizeze compuşi similari cu cei obţinuţi de Schrauzer prin reacţia Ni(II) $(DMGH)_2$, Pd(II) $(DMGH)_2$, Cu(II) $(DMGH)_2$ şi Fe(II) $(DMGH)_2$ cu derivaţi ai acidului boric. Aceiaşi autori [88] utilizează compuşii de acest tip în scopuri analitice.

Compuşii rezultaţi prin înlocuirea hidrogenilor din bis-dimetilglioximaţii plan pătratici cu grupe BX_2 şi AlX_2 [89, 90] (X = Cl, C_2H_5-, iC_4H_9-, C_6H_5-) fac parte dintr-o altă clasă de compuşi cunoscută sub numele de macrocicluri [91—93]. De altfel, chiar însăşi bis-dimetilglioximaţii de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II) sînt nişte macrocicluri. Sinteza combinaţiilor de acest tip este deosebit de interesantă datorită asemănării lor cu hemoglobina şi clorofila. În acest sens se pot cita lucrările lui Williams şi colab. [94—96],

care au sintetizat o gamă de complecşi ai dimetilglioximei cu diferite metale tranziţionale, utilizaţi ca modele pentru substanţele naturale de interes biologic. Pe linia interesului biologic se situează şi studiile [97—106] care au stabilit acţiunea antitumorală a chelaţilor de acest tip. Se pare că acţiunea biologică a chelaţilor este legată de legăturile de hidrogen prezente în chelaţi.

Reactivitatea, în special a Ni(II) $(DMGH)_2$, a fost încercată şi faţă de diferiţi agenţi oxidanţi. Deşi studiile de acest gen nu sînt în deplină concordanţă, se pare totuşi că numărul diferit al radicalilor de dimetilglioximă, legaţi de atomul central este determinat de stările de oxidare ale metalului. Unii cercetători presupun că nichelul s-ar găsi în stare tetravalentă [101—103], iar alţii susţin starea de valenţă trei [104—107]. Există şi părerea că oxidarea ar avea loc la ligand şi nu la atomul metalic central [105, 108]. După Okac şi Simek [109] neconcordanţa acestor puncte de vedere decurge din formularea diferită a produselor de oxidare.

Ni(II) $(DMGH)_2$ în soluţie puternic alcalină este capabil să absoarbă oxigenul molecular [110—112]. Absorbţia oxigenului poate avea loc printr-o reacţie reversibilă sau ireversibilă, în funcţie de numărul de molecule de oxigen absorbite pe molecula de Ni(II) $(DMGH)_2$. Această proprietate a Ni(II) $(DMGH)_2$ este aplicată în cromatografie [113]. Tot din soluţie puternic alcalină s-a reuşit să se izoleze un derivat carbonilic [114] al Ni(II) $(DMGH)_2$ prin tratarea chelatului cu oxid de carbon sub presiune. Autorii acestui articol sînt de părere că nichelul în derivatul carbonilic se găseşte în stare tetravalentă.

Deşi radicalul dimetilglioximei este puternic legat de ionii de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II), acesta poate fi înlocuit cu alţi liganzi. De exemplu, KCN reacţionează [115] cu bisdimetilglioximaţii acestor metale după reacţia:

$$M(II)\ (DMGH)_2 + nKCN \longrightarrow$$

$$\longrightarrow K_{n-2}M(II)\ (CN)_n + 2DMGHK$$

din care rezultă cianurile complexe ale metalelor şi sarea de potasiu a dimetilglioximei. Cu (II) $(DMGH)_2$ în această reacţie formează $K_3Cu(CN)_4$ în care Cu(II) este redus la valenţa unu.

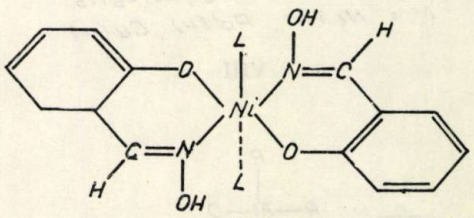
Înlocuirea ligandului, reducerea cuprului şi formarea produselor de reacţie se poate vedea din următoarea reacţie:

$$Cu(II)\ (DMGH)_2 + 6KCN + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow K_3Cu(CN)_4 + 2DMGHK + KOH + HCN$$

Puţină atenţie s-a acordat reactivităţii chimice a salicilaldoximei coordinate. Se poate presupune, totuşi, că şi în cazul salicilaldoximei ca şi în cazul dimetilglioximei, o parte din reacţiile chimice caracteristice sînt diminuate sau înlăturate prin coordinare. Încercarea de acetilare [116, 117] a Cu(II) $(C_7H_6O_2N)_2$ cu anhidridă acetică în tetraclorură de carbon, a condus la obţinerea derivatului acetilat al salicilaldoximei coordinate. Prin modificarea condiţiilor experimentale de acetilare s-au obţinut compuşi de diferite culori ai bis-salicilaldoximatului de cupru. În acelaşi timp s-a observat o oarecare inerţie chimică a hidrogenilor oximici din chelat, lucru de presupus şi în cazul derivaţilor similari cu Ni(II) şi Pd(II).

Una dintre proprietăţile caracteristice ale bis-salicilaldoximaţilor de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II) este formarea de aducţi cu diferite baze cu azot. Aceşti aducţi au formula M(II) $(C_7H_6O_2N)_2L_2$ (L -piridină, picoline, lutidine, chinolină etc.) şi au o structură octaedrică, în timp ce chelaţii propriu-zişi au o structură plan pătratică. Dintre aducţii cu amine, cei mai studiaţi sînt cei ai Ni(II) $(C_7H_6O_2N)_2$ [20, 25, 118—122]. Aductul cu piridina al acestui compus conţine două molecule de amină pe atomul de nichel şi are o configuraţie octaedrică paramagnetică (sp^3d^2), redată în formula VII.



VII

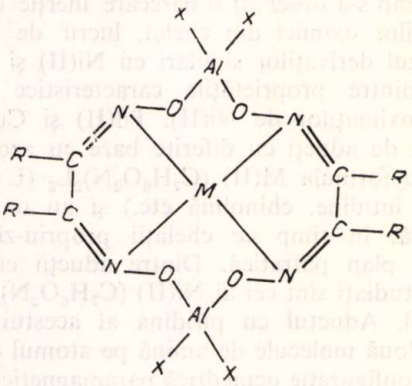
Formarea aducţilor bis-salicilaldoximatului de Ni(II), cu diferite amine alifatice şi aromatice, a fost interpretată pe baza conceptului acido-bazic [123, 124].

Bisdimetilglioximaţii de Ni(II) şi Pd(II) au o capacitate mai redusă de a forma aducţi cu aminele. Aductul cu piridina al Ni(II) $(DMGH)_2$, care dezvoltă cel mai puternic paramagnetism este nestabil şi nu poate fi izolat din soluţie [125]. În schimb, Cu(II) $(DMGH)_2$ are proprietatea de a forma aducţi; aceasta probabil ca rezultat al împerecherii orbitalului d_z^2 al Cu(II) cu electronii *p* ai atomului donor din ligand. Prin dizolvarea Cu(II) $(DMGH)_2$ în cloroform sau benzen în prezenţa unei amine se formează un complex pentacoordinat [126, 127], Cu(II) $(DMGH)_2L$, unde L este o amină, în timp ce cu apa dă un aduct cu două molecule.

Deşi studiile privind structura şi reactivitatea chimică a bisdimetilglioximaţilor şi bis-salicilaldoximaţilor de Ni(II), Pd(II) şi Cu(II) au relevat că legăturile de hidrogen, existente în aceşti chelaţi, sînt deosebite de cele obişnuite, în sensul că sînt mai scurte şi mai puternice; punţile de hidrogen s-au dovedit a fi de aceeaşi tărie sau chiar mai slabe decît punţile de aluminiu.

Studiile efectuate privind reactivitatea chimică a unor oxime libere şi coordinate faţă de o serie de derivaţi aluminiu-organici şi zinc-organici [89, 90, 128—139] au condus la concluzia că formarea compuşilor noi, cu structură macrociclică, are loc prin înlocuirea punţilor de hidrogen intermoleculare, O—H. . .N, din oximele libere şi intramoleculare O—H. . .O, din oximele coordinate, cu punţi de aluminiu sau zinc. Pe baza rezultatelor obţinute, s-a presupus că în cazul dimetil- şi difenilglioximei,

salicilaldoximei şi oximelor coordinate, combinaţiile rezultate corespund formulelor VIII, IX, X, XI.

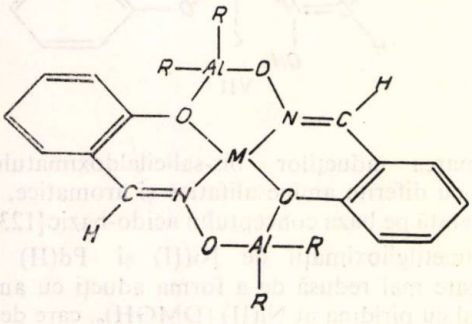


$R = CH_3$, C_6H_5

$X = C_2H_5$, iC_4H_9, Cl, C_6H_5

$M = Ni(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$

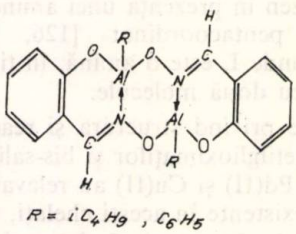
VIII



$R = C_2H_5$, iC_4H_9, Cl, C_6H_5

$M = Ni(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$

IX

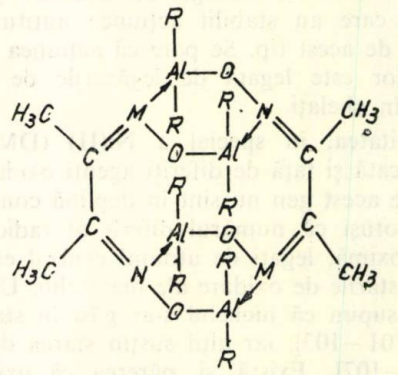


$R = iC_4H_9$, C_6H_5

X

Această substituţie are drept urmare o modificare puternică atît în comportarea derivatului aluminiu- sau zinc-organic printr-o scădere a reactivităţii acestuia, deci o stabilizare, cît şi a chelatului, manifestată în special în comportarea ligandului şi mai puţin a ionului central (excepţie fac chelaţii de cupru).

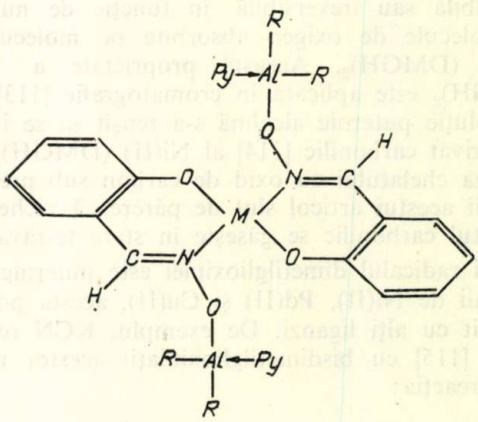
Este de remarcat că în combinaţiile macrociclice cu punţi de aluminiu şi zinc s-a păstrat fondul de bază al structurii produselor de plecare. Astfel, se conservă structura plan pătratică a chelaţilor de Ni(II) şi Pd(II) iar atomul de aluminiu sau zinc îşi păstrează capacitatea de coordinare. Combinaţiile rezultate în reacţia cu o serie de liganzi puternici, au condus la un rezultat surpriză, în sensul că reacţia acido-bazică



$R = C_2H_5$, iC_4H_9, Cl, C_6H_5

XI

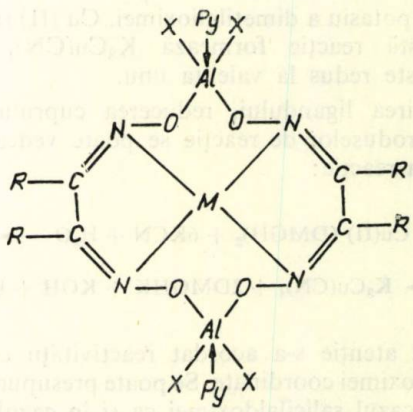
Lewis are loc la atomul de aluminiu (formulele XII, XIII) şi nu la atomul metalic central cum era de aşteptat.



$R = iC_4H_9$, C_6H_5

$M = Ni(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$

XII



$R = CH_3$, C_6H_5

$X = C_2H_5$, iC_4H_9, Cl, C_6H_5

$M = Ni(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$

XIII

După cum se poate remarca din aceste formule, atomul de aluminiu trece într-o stare pentacoordinată, stare deosebit de controversată.

Din mulțimea de concluzii apărute din studiile efectuate de o deosebită importanță științifică, sînt cele referitoare la închiderea ciclurilor penta- și hexaatomice fără atomi de carbon, care pot fi observate în formulele moleculare prezentate.

Legăturile metal-metal

Insolubilitatea bisdimetilglioximatului de nichel(II) a fost atribuită legăturilor nichel—nichel în starea cristalină [140]. Legătura metal—metal slabă care există în Ni(II) $(DMGH)_2$ determină o împachetare a moleculelor în așa fel încît atomii de nichel formează un lanț metalic. În derivatul similar al Cu(II) asemenea legături nu au loc. Legătura metalică cauzează compusului de Ni(II), a cărui geometrie moleculară este aproape identică cu cea a compusului de Cu(II), să fie de un milion de ori mai puțin solubil decît cel de Cu(II).

Potrivit teoriei, legăturile metal-metal sînt posibile în cazul complecșilor plan pătratici, (dsp^2), [35, 141, 142].

Inițial s-a presupus că legătura metal-metal apare dintr-o promovare a unui electron 3d interior într-un orbital vacant 4p, permițînd o mică contribuție a legăturii octaedrice (d^2sp^3) la starea electronică fundamentală [35]. Cuprul din Cu(II) $(DMGH)_2$ s-a crezut că nu este capabil să formeze astfel de legături din cauza electronului exterior care ar ocupa orbitala 4p. S-a arătat însă, că în complecșii Cu(II) electronul neîmperecheat nu ocupă orbitala 4p, dar în schimb, ocupă un orbital de antilegătură care nu poate interfera cu formarea legăturilor metal—metal [143].

Deosebirile existente între spectrele compușilor obținute în stare cristalină și în soluție [144—147] au fost puse pe seama legăturilor metal-metal. Există cîteva interpretări ale spectrelor compușilor în stare cristalină care nu țin cont de legăturile metal-metal [148, 149]. În afară de acestea, datele de solubilitate [150—152] în diferiți solvenți, pentru Ni(II) $(DMGH)_2$ ca indiciu al legăturilor metal—metal, sînt în dezacord.

Ingraham [153], într-un studiu orbitalo-molecular al Ni(II) $(DMGH)_2$, printr-o extindere a metodei Wolsberg-Helmholtz, găsește că între ionii de Ni(II) adiacenți nu există nici o legătură în stare fundamentală.

Tratarea altor aspecte ale chimiei oximelor coordinate, împreună cu multe citate din literatură, pot fi găsite în alte articole [154—156].

Concluzii

Pe baza studiilor efectuate de autori și a datelor de literatură, se prezintă următoarele:

— trăsăturile caracteristice ale dimetilglioximei și salicilaldoximei și ale chelaților lor cu ionii de Ni(II), Pd(II) și Cu(II);

— datele structurale ale oximelor libere și coordinate și natura legăturilor de hidrogen și metal-metal din acești compuși;

— comportarea chimică a oximelor față de diverși reactanți chimici.

Bibliografie

1. GIBBS, W. și GENTH, F. A., Amer. J. Sci., **2**, 23, 1857, p. 241.
2. JONES, M. M., Adv. Chem. Ser., **62**, 1967, p. 229.
3. KRAUS, R. A., JICHE, D. C. și BUSCH, D. H., J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1961, p. 528.
4. GORDON, L., ELLEFESEN, P. R., WOOD, G. și HILLEMAN, JR. O. E., Talanta, **13**, 1966, p. 551.
5. BABKO, A. K., Nauk Zapiski, Kiivsk univ. im. T. G. Shevchonka, 1956, p. 241.
6. BABKO, A. K., J. Appl. Chem., **3**, 1948, p. 284.
7. SHARPE, A. G. și WAKEFIELD, D. B., J. Chem. Soc., 1957, p. 281.
8. BABKO, A. K., Bull. Phys. Chem. Acad. Sci. U.S.S.R., **19**, 1949, p. 235.
9. BABKO, A. K., Zhur. neorg. Khim., **1**, 1956, p. 485.
10. CURVICH, A. M., Zhur. obshchei Khim., **27**, 1957, p. 40.
11. CURVICH, A. M., Zhur. obshchei Khim., **27**, 1957, p. 316.
12. YATSIMIRSKY, K. B. și GRAFOVA, Z. M., J. Gen. Chem. U.S.S.R., **23**, 1953, p. 973.
13. CHAMP, P., FAUCONIER, P. și DUVAL, C., Analyt. Chim. Acta, **5**, 1951, p. 250.
14. DUVAL, R. și DUVAL, C., Analyt. Chim. Acta, **5**, 1951, p. 71.
15. BAMBENEK, M. A. și PFLAUM, R. T., Inorg. Chem., **2**, 1963, p. 289.
16. FINDLEY, W. R., Diss. Abs., **24**, 1963, p. 962.
17. JERRY, L. K., J. Chem. Educ., **45**, 1968, p. 433.
18. FLAGG, J. F. și FURMANN, N. H., Ind. Eng. Chem. (Analyt. Ed.), **12**, 1940, p. 529.
19. RIPAN, R., SZEKELI, Z. și KISS, G., Studii și cercet. Chim. Acad. R.P.R., Fil. Cluj, **12**, 1961, p. 201.
20. CSÁSZAR, I. și SZEGHALMI, I., Acta Univ. Szeged., Acta Phys. Chem., **12**, 1966, p. 117.
21. KRISHNA RAO, B. S. și HILLEMAN, O. E., Talanta, **14**, 1967, p.299.
22 PSHENITSYN, N. K. și NECRASOVA, G. A., Izvest. Sektora Plastiny i Drug. Blagorod Metal. Inst. Obschei i Neorg. Khim. Acad,. S.S.S.R. **30**, 1955, p. 59.
23. ROBTELSKY, M. și JUNREIS, E., J. Inorg. Nuclear Chem., **3**, 1956, p. 38.
24. HARA, R., J. Pharm. Soc. Japan, **71**, 1951, p. 1140.
25. CSÁSZAR, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **32**, 1965, p. 345.
26. BURGER, K. și EGYED, I., Magyar Kem. Folyoirat, **71**, 1965, p. 143.
27. BURGER, K. și RUFF, I., Talanta, **10**, 1963, p. 329.
28. BURGER, K. și EGYED, I., J. Inorg. Nuclear Chem., **29**, 1967, p. 1717.
29. NYHOLM, R. S., Rev. Pure Appl. Chem. (Australia), **4**, 1954, p. 15.
30. NYHOLM, R. S., Chem. Rev., **53**, 1953, p. 276.
31. FEIGL, F., Analyt. Chem., **21**, 1949, p. 1298.
32. MERRITT JR., L. L., LATERMAN, E., Acta Cryst., **5**, 1952, p. 811.
33. McCRONE, W. C., Analyt. Chem., **21**, 1949, p. 1426.
34. HAMILTON, W. C., Acta Cryst., **14**, 1961, p. 95.
35. GODYCKI, L. E. și RUNDLE, R. E., Acta Cryst., **6**, 1953, p. 487.
36. WILLIAMS, D. E., WOHLAUER, G. și RUNDLE, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 755.
37. MERRITT JR., L. L., Analyt. Chem., **25**, 1953, p. 718.
38. PANATTONI, C., FRASSON, E. și ZANNETI, R., Gazz. Chim. Ital., **89**, 1959, p. 2132.
39. WILLIAMS, D. E., Diss. Abs., **25**, 1965, p. 6261.
40. FRASSON, E., ZANNETI, R., BARDI, R., BEZZI, S. și GIACOMETTI, G., J. Inorg. Nuclear Chem., **8**, 1958, p. 452.
41. BUA, E. și SCHIAVINATO, G., Gazz,. chim. Ital. **81**, 1951, p. 212.
42. BUA, E. și SCHIAVINATO, G., Gazz. chim. Ital., **81**, 1951, p. 847.
43. MERRITT JR., L. L. și SCHRODER, E., Acta Cryst., **9**, 1956, p. 194.
44. MERRITT JR., L. L., GUARE, C. și LESSOR, A. E., Acta Cryst., **9**, 1956, p. 253.
45. SRIVASTAVA, R., LINGAFELTER, E. C. și JAIN, P. C., Acta Cryst., **22**, 1967, p. 922.
46. LESSOR, A. E., Diss. Abs., **15**, 1955, p. 1325.
47. GUARE, C., Diss. Abs., **13**, 1953, p. 671.
48. PFLUGER, C. E., Diss. Abs., **18**, 1958, p. 1644.
49. COX, E. G. și WEBSTER, K. C., J. Chem. Soc., 1935, p. 731.
50. JARSKI, M. A. și LINGAFELTER, E. C., Acta Cryst., **17**, 1964, p. 1109.
51. NAKAMOTO, K., MARGOSHES, M. și RUNDLE, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6480.
52. RUNDLE, R. E. și PARASOL, M. J., Chem. Phys., **20**, 1952, p. 1487.
53. RANDALL, H. M., FOWIER, R. G., FUSON, N. și DANGL, J. R., Infrared Determinations of Organic Structures, New York, 1949, p. 6.
54. BUSWELL, A. M., DIETZ, V. și RODEBUSH, W. H., J. Chem. Phys. **5**, 1937, p. 84.
55. BADGER, R. M., J. Chem. Soc., 1930, p. 1599.
56. BADGER, R. M., J. Chem. Soc., **11**, 1940, p. 288.
57. VOTER, R. C., BANKS, C. V., FASSEL, V. A. și KEHRES, P. W., Analyt. Chem., **23**, 1951, p. 1730.
58. MIKHEL SON, P. B. și EVTUSHENKO, N. P., Zhur. neorg. Khim., **15**, 1970, p. 1539.
59. DRUGOV, YU. S., Vestnik Mosk. Univ. Ser. II, **22**, 1967, p. 102.
60. NAGAHARA, S., Prog. Rep. (Research Group for the Study of Molecular Structure), 1954, p. 17.
61. OSHIDA, I., OSHIKA, Y., MIYASAKA, R., J. Phys. Soc. Japan, 1955, p. 849.
62. BLINC, R. și HADZI, D., Mol. Phys., **1**, 1958, p. 391.
63. BLINC, R. și HADZI, D., J. Chem. Soc., 1958, p. 4536.
64. BLINC, R. și HADZI, D., Spectrochim. Acta, **16**, 1960, p. 852.
65. RAMASWAMY, K. K., JOSE, C. I. și SEN, D. N., Indian J. Chem., **5**, 1967, p. 156.
66. UBBELOHDE, A. R. și GALAGHER, K. J., Acta Cryst., **8**, 1955, p. 71.
67. BÜCHER, T., Adv. Enzymology, **14**, 1953, p. 1.
68. LIPPINCOTT, E. R. și SCHROEDER, J., J. Chem. Phys., **23**, 1955 p. 1099.

69. REID, C., J. Chem. Phys., **30**, 1959, p. 182.
70. FEIGL, F. şi SUTER, A. H., J. Chem. Soc., 1957, p. 3323.
71. SHARPE, A. G. şi WAKEFIELD, D. B., J. Chem. Soc., 1957, p. 496.
72. SHARPE, A. G. şi WAKWFIELD, D. B., J. Chem. Soc., 1957, p. 3323.
73. CIUGAEV, L. A., J. Chem. Soc., 1914, p. 2187.
74. BARKER, M. F., Chem. News., **130**, 1925, p. 99.
75. BRADY, O. L. şi MUERS, M. M., J. Chem. Soc., 1930, p. 1599.
76. UHLIG, e. şi DORN, D., Z. Chem., **11**, 1971, p. 187.
77. THILO, E. şi FRIEDRICH, K., Ber. dtsch. chem. Ges., **62**, *B*, 1929, p. 2990.
78. FEIGL, S. F. şi SUTER, A. H., J. Chem. Soc., 1948, p. 378.
79. THILO, E. şi colab., Z. anorg. Chem., **147**, 1925, p. 196.
80. HIEBER, A. şi LEUTERT, B., Ber. dtsch. chem. Ges., **60**, 1927, p. 2296.
81. THILO, E. şi HEILBORN, W., Ber. dtsch. chem. Ges., **64**, 1931, p. 1441.
82. NYHOLM, R. S., Chem. Rev., **53**, 1953, p. 263.
83. NYHOLM, R. S. Quart. Rev., **7**, 1953, p. 377.
84. CATON, JR., J. E. şi BANKS, C. V., Inorg. Chem., **6**, 1967, p. 1670.
85. BUSCH, D. H., Adv. Chem. Ser., **37**, 1963, p. 15.
86. SCHRAUZER, G. N., Chem. Ber., **95**, 1962, p. 1438.
87. UMLAND, F. şi THIERIG, D., Angew. Chem., **74**, 1962, p. 388.
88. UMLAND, F. şi THIERIG, D., Z. analyt. Chem., **197**, 1960, p. 151.
89. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **17**, 1972, p. 719.
90. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi ROMAN, L., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1595.
91. BLACKMAN, D. ST. C. şi MARKHAM, E., Rev. Pure Appl. Chem., **15**, 1965, p. 109.
92. THOMPSON, M. C. şi BUSCH, D. H., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 216.
93. BUSCH, D. H., Record Chem. Progr., (Kresgl-Hooker Sci. Lib.), **25**, 1964, p. 107.
94. JILLOT, B. A. şi WILLIAMS, R. I. P., J. Chem. Soc., 1958, p. 462.
95. DRAKE, I. F. şi WILLIAMS, R. I. P., Nature, **182**, 1958, p. 1084.
96. DAY, P., SOREGG, G. şi WILLIAMS, R. I. P., Biopolymers Symposia, 1964, p. 271.
97. TAKAMIYA, K., Gann., **50**, 1959, p. 265.
98. TAKAMIYA, K., Gann., **50**, 1959, p. 277.
99. TAKAMIYA, K., Gann., **50**, 1959, p. 291.
100. TAKAMIYA, K., Nature, **185**, 1960, p. 190.
101. FEIGL, S. F., Ber. dtsch. chem. Ges., **57**, 1924, p. 758.
102. HIEBER, W. şi BRUCK, R., Z. anorg. Chem., **269**, 1952, p. 13.
103. HOOREMAN, M., Analyt. Chem., **3**, 1949, p. 635.
104. JENSEN, K. A. şi NYGAARD, B., Acta Chem. Scand., **3**, 1949, p. 479, 481.
105. JACIMIRSKI, K. B. şi GRAFOVA, M. Z., Zhur. obshchei Khim., **23**, 1953, p. 935.
106. NADEZDINA, L. S. şi KOVALENKO, P. N., Zhur. obshchei Khim., **24**, 1954, p. 1734.
107. ANDREIEV, A. C. şi AZREJEJAM, P. O., Zhur. analit. Khim., **6**, 1951, p. 375.
108. BABKO, A. K., Zhur. analit. Khim., **3**, 1948, p. 284.
109. OKAC, A. şi SIMEK, M., Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1959, p. 2699.
110. KSENZHEK, O. S., BURACHENKO, L. S., VOLODINA, L. O., DINKEVICH, F. E. şi MOTYAGINA, G. G., Zhur. neorg. Khim., **16**, 1971, p. 1064.
111. DINKEVICH, F. E., KSENZHEK, O. S., Khim. Tekhnol. (Kharkov), 1971, p. 124.
112. KSENZHEK, O. S. şi DINKEVICH, F. E., Khim. Tekhnol., 1971, p. 126.
113. PFLAUM, R. T. şi COOK, L. E., J. Chromatog., **50**, 1970, p. 120.
114. HIEBER, W. şi BRUCK, R., Z. anorg. Chem., **269**, 1952, p. 28.
115. NOBUICHI, OI., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **71**, 1950, p. 570.
116. RAMASWAMY, K. K. şi SEN, D. N., Indian J. Chem., **3**, 1965, p. 517.
117. RAMASWAMY, K. K. şi SEN, D. N., Indian J. Chem., **3**, 1965, p. 516.
118. CLARK, H. C. şi ODELL, A. L., J. Chem. Soc., 1955, p. 3431.
119. MAGGIO, F., ROMANO, V., PIZZINO, T. şi PELLERITO, L., Ann. Chim. (Ital.), **58**, 1968, p. 725.
120. FUJII, S. şi SUMITAMI, M., Sci. Repts. Tohoku Univ., First Ser. 37, 1953, p. 49.
121. ROMANO, V., MAGGIO, F. şi PIZZINO, T., J. Inorg. Nuclear Chem., **33**, 1971, p. 2611.
122. MAKI, G., J. Chem. Phys., **29**, 1958, p. 1129.
123. PEARSON, R. G., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 3533.
124. PEARSON, R. G., Chemistry in Britain, **3**, 1967, p. 103.
125. BASOLO, F. şi MATOUSH, W. R., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953 p. 5663.
126. DYRSSEN, D. şi HENNICHS, M., Acta Chem. Scand., **15**, 1961, p. 47.
127. DYRSSEN, D. şi PETROVIC, D., Acta Chem. Scand., **19**, 1965, p. 653.
128. OLIVER, J. P., J. Organometal. Chem., **75**, 1974, p. 263.
129. VOICULESCU, N., POPESCU, I. şi LUCHIAN, N., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1601.
130. VOICULESCU, N. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1911.
131. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **18**, 1973, p. 1919.
132. VOICULESCU, N., AIRINEI, A. şi POPESCU, I., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 399.
133. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 1071.
134. VOICULESCU, N. şi ROMAN, L., Rev. Roumaine Chim., **20**, 1975, p. 945.
135. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 237.
136. VOICULESCU, N., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1977, p. 451.
137. VOICULESCU, N., Brevet R.S.R., 62941, nov. 1977; Chem. Abstr., **92**, 1980, P146897u.
138. VOICULESCU, N., Brevet R.S.R., 63859, iulie 1978; Chem. Abstr. **92**, 1980, P76656p.
139. VOICULESCU, N., ROMAN, L. şi POPESCU, I., Brevet R.S.R., 65.705, oct. 1978.
140. RUNDLE, R. E., J. Phys. Chem., **61**, 1957, p. 45.
141. RUNDLE, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3101.
142. ATOJI, M., RICHARDSON, J. M. şi RUNDLE, R. E., J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 3017.
143. McGARVEI, B., J. Phys. Chem., **60**, 1956, p. 71.
144. BASU, C., COOK, G. M. şi BELFORD, L., Inorg. Chem., **3**, 1964, p. 1361.
145. YAMADA, S. şi TSUCHIDA, R., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 6351.
146. CHENG CHU, I. şi BAROW, G. M., J. Chem. Phys., **43**, 1965, p. 1430.
147. OHSSHI, Y., HNAZAKI, I. şi HAGACURA, S., Inorg. Chem., **9**, 1970, p. 2551.
148. ZAHNER, J. C. şi DRICKAMER, H. G., J. Chem. Phys., **33**, 1960, p. 1625.
149. MILLER, I. R., J. Chem. Soc., 1961, p. 4452.
150. CATON Jr., J., BANKS, C. V., Talanta, **13**, 1966, p. 967.
151. BANKS, C. V. şi BARNUM, D. W., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 4676.
152. BANKS, C. V. şi ANDERSON, S., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962 p. 1486.
153. INGRAHAM, L. L., Acta Chem. Scand., **20**, 1966, p. 283.
154. BANKS, C. V., Rev. Chem. Progress, **25**, 1964, p. 85.
155. LINDOY, L. F. şi LIVINSTONE, S. E., Coordination Chem. Rev. **2**, 1967, p. 173.
156. GEISELER, G., Nova Acta Leopold, **36**, 1971, p. 77.

Intrat în redacţie: 17.III.1982

recenzii

* * * Intramolecular Dynamics. The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. 15. **Dinamică intramoleculară. Simpozioanele de la Ierusalim de chimie şi biochimie cuantică, vol. 15.** Editori: J. JORTNER şi B. PULLMAN. D. Reidel Publ. Company, Dordrecht-Boston-London, 1982, 559 pag.

Anual, are loc la Ierusalim (Israel) un simpozion de chimie şi biochimie cuantică, dedicat, de fiecare dată, unui subiect de actualitate din acest domeniu de frontieră al chimiei. Printre alte subiecte abordate, în ultimii ani, se numără, de exemplu, stările excitate în chimia organică şi biochimie, rezonanţa magnetică nucleară în biologia moleculară, cataliza în chimie şi biochimie sau forţele intermoleculare.

În 1982, cel de-al 15-lea simpozion de acest fel a fost dedicat dinamicii intramoleculare. La simpozion, au fost prezentate numeroase lucrări, dintre care 37 sînt cuprinse în volumul recenzat, apărut sub îngrijirea a doi cunoscuţi chimişti cuanticieni, J. Jortner şi B. Pullman. Lucrările prezintă un interes major pentru chimiştii şi biologii teoreticieni, deoarece oferă o privire de ansamblu asupra progreselor marcate în ultimele două decenii, în studierea fenomenelor dependente de timp, în principal a fenomenelor fotofizice şi fotochimice din atomi, molecule, complecşi şi clustere van der Waals, faze condensate, polimeri şi supermolecule biologice. Este evident, că un front de cercetare atît de larg a necesitat un efort interdisciplinar reflectat, de altfel, şi în diversitatea lucrărilor cuprinse în volum. Într-adevăr, în timp ce unele contribuţii abordează probleme fundamentale ale mecanicii cuantice moderne, dintre care menţionăm folosirea unor tehnici din teoria grupurilor sau aplicarea cuantificării Siegert la teoria împrăştierii, deci evaluarea energiilor de rezonanţă în situaţii multicanal, altele tratează aplicaţii specifice ale metodelor cuantice la sisteme concrete, molecule mici, mari şi biologice în diverse stări vibraţionale excitate, sau la diverse efecte de dinamică intramoleculară, cum ar fi excitarea şi relaxarea vibraţională, cuplarea modurilor, disocierea, reacţiile chimice etc.

Cartea este, deci, o culegere interesantă de contribuţii recente la dezvoltarea şi aplicarea chimiei cuantice şi poate fi utilă, atît teoreticienilor implicaţi în cercetarea chimică sau biochimică, cît şi altor cercetători din aceste domenii.

A. BUTUCELEA

FLOAREA MAŞALA
DOINA MITREA
ELENA DRĂGUŞIN
MINERVA CERNEGA
BERND BADER

Studiul unor sisteme bicomponente *s*-triazinice prin metode fizice

C.Z.: 537.533.35: 547.872

s-Triazinele stau la baza sintezei unei game largi de produse cu caracter erbicid care se folosesc şi sub formă de amestecuri. La unele dintre acestea s-a observat că, în timp, se produce o aglomerare a particulelor, care le îngreuiază administrarea pe sol.

Pentru elucidarea cauzelor care determină modificarea proprietăţilor fizice s-au efectuat studii de difracţie de raze X şi microscopie optică. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă modificarea structurii acestora prin apariţia unui compus nou cu proprietăţi diferite de cele ale amestecului iniţial.

s-Triazines are the base for a wide class of herbicidal active products. Specific activity is a function of the s-triazine cycle substituents. For a more wide activity spectrum and for an increased efficiency, multicomponent mixtrures are used. In some mixtures, a particle agglomeration was observed, which makes difficult the application on soil. The physical properties of such mixtures and their modifications were studied by X-ray diffraction and optical microscopy. The results of the present study revealed a structure modification with formation of a new compound, in which the two components are physically bonded, having different properties from those of the initial mixture.

s-Триазины лежат в основе широкого ассортимента продуктов гербицидного характера, применяемых и в виде смесей. У некоторых из них во времени происходит агломерация частиц, что затрудняет их применение. Для выяснения причин, приводящих к изменению физических свойств проводились работы по дифракции рентгеновских лучей и оптической микроскопии. Полученные результаты выявили образование нового соединения, отличающегося по свойствам от начальной смеси.

Compuşii *s*-triazinici de tipul 2-clor-(metiltio)-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinici sînt obţinuţi la scară industrială şi folosiţi drept erbicide selective în multe culturi agricole.

Pentru o serie de culturi, prezintă o importanţă deosebită unele amestecuri erbicide de cloralchilamino-*s*-triazine cu metiltioalchilamino-*s*-triazine, pentru lărgirea spectrului de acţiune, respectiv mărirea eficienţei, precum şi micşorarea remanenţei în sol.

Pentru a facilita amestecarea acestor produse are loc în prealabil operaţia de condiţionare, respectiv de amestecare a substanţei sau substanţelor active ce compun erbicidul respectiv, cu agenţi auxiliari, cum ar fi agenţi de înmuiere, de dispersie, medii inerte solide sau lichide, urmată de operaţia de măcinare într-o moară adecvată.

Forma de condiţionare a acestor amestecuri o constituie pulberile umectabile, granulele, concentratele şi suspensiile emulsionabile.

Fiz. FLOAREA MAŞALA, chim. DOINA MITREA, dr. ing. ELENA DRĂGUŞIN, ing. MINERVA CERNEGA şi dr. ing. BERND BADER, ICECHIM — Secţia cercetare-Piteşti.

Condiţia principală a amestecurilor solide este să aibă o capacitate de suspendare în apă foarte bună, avînd în vedere faptul că acestea se administrează sub forma unor suspensii apoase la un raport de 1 : 100 substanţă activă : apă.

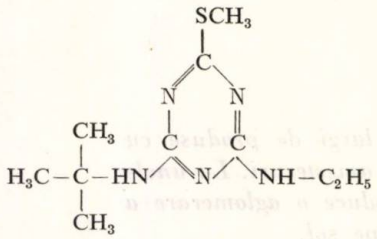
Capacitatea de suspendare în apă a produsului condiţionat este stabilită în prealabil, şi aceasta trebuie să fie în general de minimum 75%.

În unele situaţii, s-a observat că oricît de fină ar fi starea unor preparate proaspăt obţinute, aceasta se înrăutăţeşte în timp, după o anumită perioadă de depozitare. Se produce o aglomerare în masă a particulelor amestecului, care îi micşorează capacitatea de suspendare în mediul de dispersie.

Acest lucru se întîmplă, în special, la amestecurile pe bază de metiltioalchilamino-*s*-triazine cu cloralchilamino-*s*-triazine; în particular, s-a observat la amestecurile pe bază de 2-metiltio-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina cu derivaţi 2-clor-4,6-bis-alchilamino-*s*-triazinici. Formulele structurale, denumirile chimice cu abrevierile respective ale compo-

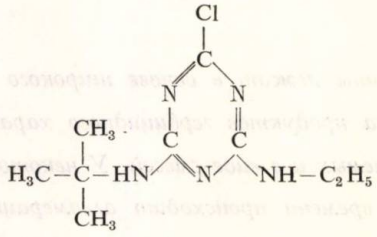
nentei *s*-triazinice tiometilate şi cîteva exemple de cloralchilamino-*s*-triazine, care se folosesc în mod obişnuit la obţinerea amestecurilor bi-componente *s*-triazinice sînt următoarele:

COMPONENTA *s*-TRIAZINICĂ TIOMETILATĂ

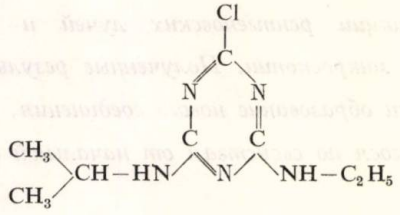


2-metiltio-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina (TBT).

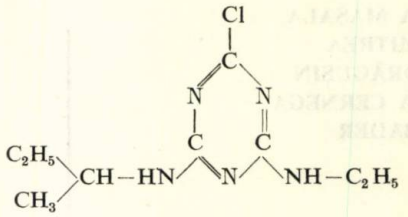
COMPONENTE *s*-TRIAZINICE-CLORURATE



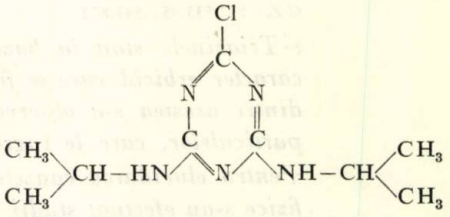
2-clor-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina (TBZ).



2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazina (ATZ).



2-clor-4-etilamino-6-*sec*-butilamino-*s*-triazina (SBZ).



2-clor-4,6-bis-izopropilamina-*s*-triazina (PPZ).

Pentru elucidarea cauzelor care duc la pierderea stabilităţii fizice în timp a acestor amestecuri, s-a iniţiat asupra lor un studiu de structură, prin difracţie de raze X, microscopie optică, cromatografie în fază gazoasă.

Partea experimentală

Au fost studiate diferite amestecuri bicomponente *s*-triazinice obţinute sub formă de pulberi (tabelul 1).

După cum se observă din tabel, în fiecare probă componenta *s*-triazinică tiometilată este aceeaşi, în timp ce componenta clor-*s*-triazinică este diferită. Aceste componente au fost introduse în amestec în diferite proporţii. Proporţia fiecărui component din amestec a fost determinată cu ajutorul unui cromatograf de gaze, Carlo — Erba, tip GT 200, utilizînd o coloană umplută cu Carbowax pe Chromosorb W, prevăzut cu flacără de ionizare de hidrogen.

Forma şi dimensiunile cristalelor au fost analizate cu un microscop optic IOR, tip MC 5 A.

Tabelul 1

SISTEME BICOMPONENTE S-TRIAZINICE: CARACTERISTICI

Sistemul bicomponent	Componenta metiltio-*s*-triazinică		Componenta clor-*s*-triazinică			p.t. pentru sistemul bicomponent, °C
	denumirea chimică	proporţia, %	Denumirea chimică	Proporţia, %	p.t., °C	
1	2-metiltio-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina (p.t.104—105°C)	82,0	2-clor-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina	18,0	170—172	102—108
2		82,0	2-clor-4-etilamino-6-izopropilamino-*s*-triazina	18,0	173—175	98—103
3		82,0	2-clor-4-etilamino-6-sec-butilamino-*s*-triazina	18,0	163—165	98—102
4		82,0	2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina	18,0	214—216	170—172 214—216
5		50,0	2-clor-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina	50,0	170—172	104—108
6		98,0	2-clor-4-etilamino-6-*terţ*-butilamino-*s*-triazina	2,0	170—172	103—105

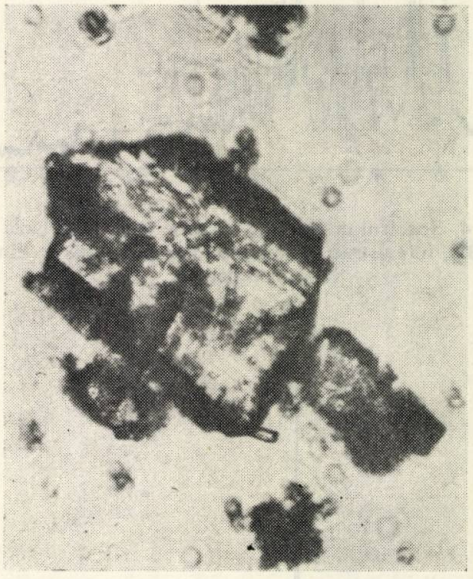
a

b

c

Fig. 1. Imaginile microscopice ale cristalelor de: TBT (*a*); TBZ (*b*); SBZ (*c*).

a



b

Fig. 2. Imaginile microscopice ale amestecului pe bază de TBT şi TBZ obţinute imediat după preparare (*a*) şi după o anumită perioadă de timp de la preparare (*b*).

Spectrele de difracţie au fost obţinute cu un difractometru de raze X, Philips, tip Mikro 1011, cu tub cu anticatodă de cupru, filtru de nichel, goniometru vertical, contor proporţional.

Rezultate şi discuţii

Imaginile obţinute prin microscopie optică pe probe de metiltio-*s*-triazină, clor-*s*-triazine şi diferite amestecuri ale acestora arată că substanţele se prezintă sub formă de cristale, de forme şi mărimi diferite.

Componenta metiltio-*s*-triazinică (fig. 1 a) este formată din cristale de formă aproximativ paralelipipedică, în timp ce componentele clor-*s*-triazinice (fig. 1, *b* şi *c*) sînt formate din cristale de formă aciculară, de mărimi diferite, de la o probă la alta.

Fig. 3. Spectrul de difracție al amestecului pe bază de TBT și TBZ înregistrat imediat după preparare.

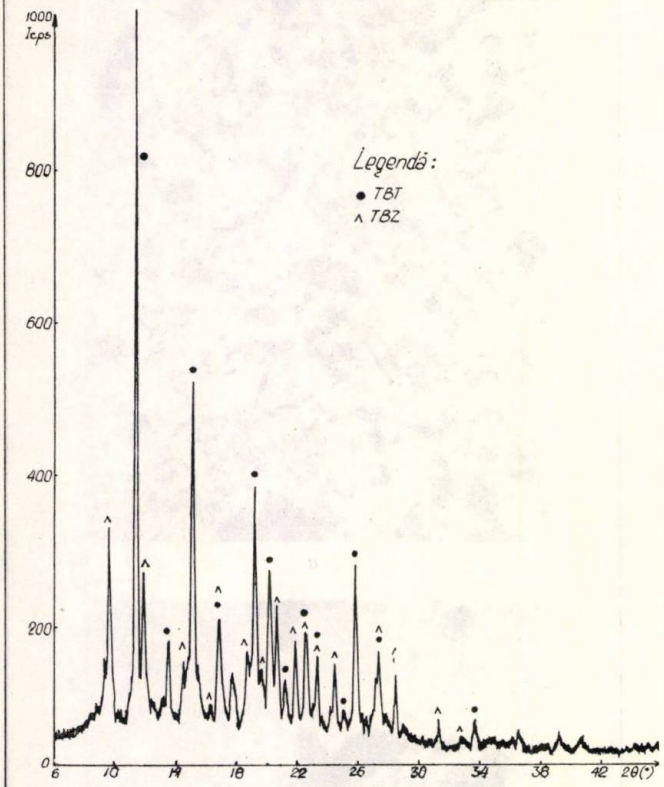
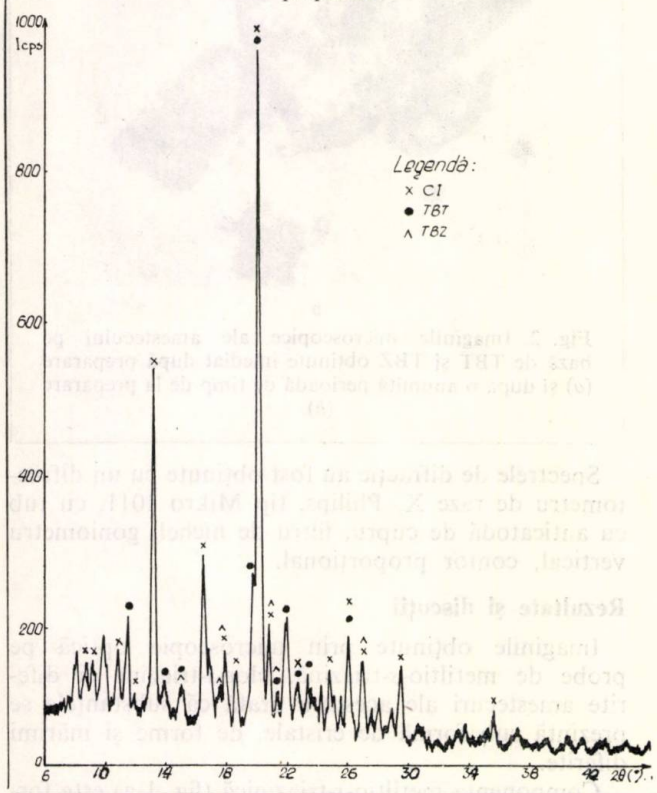


Fig. 4. Spectrul de difracție al amestecului pe bază de TBT și TBZ, înregistrat după o anumită perioadă de timp, de la preparare.



diat după preparare (fig. 2 a) prezintă forme cristaline care aparțin celor două componente.

Dacă același amestec s-a analizat la microscop după o anumită perioadă de timp de la preparare, s-a observat că structura s-a modificat. În locul cristalelor componentelor inițiale au apărut forme cristaline mai complexe, cu dimensiuni mai mari.

Același fenomen a fost observat la toate amestecurile luate în studiu, în care componenta clor-*s*-triazinică este asimetric substituită în pozițiile 4 și 6.

Studiul microscopic al amestecului pe bază de 2-metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazină și 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina (fig. 2 b), deci (clor-*s*-triazină simetric substituită) nu pune în evidență nici o modificare în timp a structurii cristaline a acestuia. Acest lucru este corelat și cu faptul că amestecul își menține proprietățile fizice în timp.

Punctele de topire determinate cu ajutorul unui microscop cu placă de încălzire, prezentată în tabelul 1 scot în evidență diferențele existente în cele șase cazuri între componentele *s*-triazinice individuale și amestecurile bicomponente măsurate după o perioadă de la preparare.

Se comportă deosebit amestecul pe bază de 2--metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazina și 2-clor 4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina (simetric substituită în pozițiile 4 și 6), la care se observă că topirea are loc la temperaturi corespunzătoare componentelor *s*-triazinice din probă.

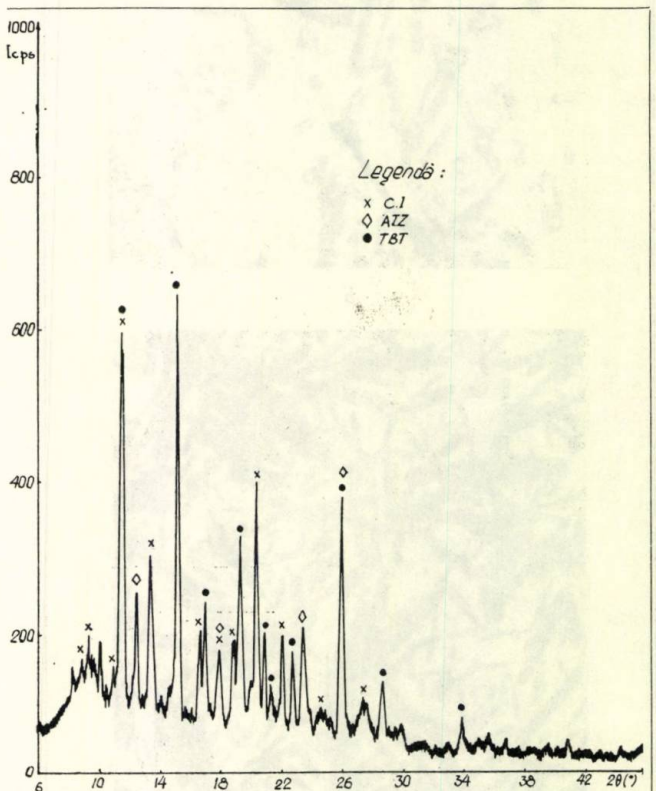


Fig. 5. Spectrul de difracție al amestecului pe bază de TBT și ATZ, înregistrat după o anumită perioadă de timp de la preparare.

Imaginea unui amestec fizic format din 2-metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butil-amino-*s*-triazina, și 2-clor-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazine obținută imediat după preparare (fig. 2 a) prezintă forme cristaline care aparțin celor două componente.

Spectrele de difracție de raze X atît ale produselor *s*-triazinice individuale, cît și ale amestecurilor obținute din acestea sînt formate dintr-un număr mare de

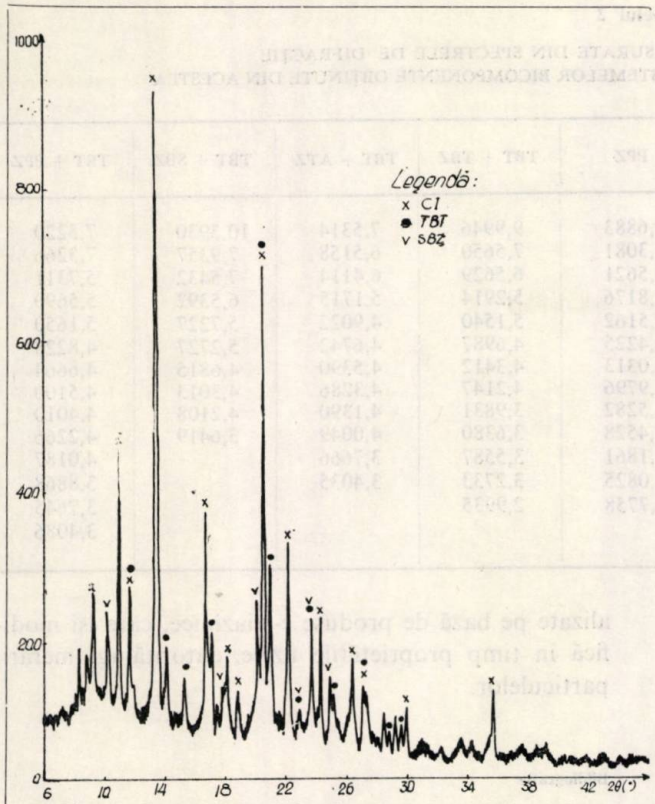


Fig. 6. Spectrul de difracție al amestecului pe bază de TBT și SBZ, înregistrat după o anumită perioadă de timp de la preparare.

maxime, intense și înguste, corespunzătoare unor substanțe cristaline bine structurate. În figura 4 este prezentat spectrul de difracție al amestecului pe bază de 2-metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazina și 2-clor-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazina, înregistrat imediat după preparare, care cuprinde numai liniile de difracție corespunzătoare spectrelor celor două componente.

În figurile 5, 6 și 7 sînt prezentate spectrele de difracție corespunzătoare la trei amestecuri *s*-triazinice, în care componenta tiometilată este 2-metiltio-4--etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazina, iar componentele clorurate (asimetric substituite în pozițiile 4 și 6) se diferențiază prin radicalul alchilaminic din poziția 6, respectiv, *terț*-butilamino, izopropilamino, secundarbutilamino. Pe aceste spectre, care au fost înregistrate la o anumită perioadă de la prepararea amestecului, se pun în evidență o serie de maxime noi, diferite de cele ale componentelor inițiale. Maximele apar la aceleași unghiuri de difracție în toate cele trei cazuri, ceea ce reflectă existența aceluiași compus cristalin, cu o structură bine definită și care odată format este stabil în timp.

Pe baza acestor observații se poate afirma că anumite sisteme bicomponente *s*-triazinice își modifică structura în timp prin apariția unui compus nou, în care cele două componente sînt legate fizic prin forțe intermoleculare. Formarea acestui compus constituie unul dintre factorii ce determină fenomenul de aglomerare a particulelor și micșorarea capacității de suspendare în mediul de dispersie.

În figura 8 este prezentat spectrul de difracție al amestecului *s*-triazinic în care componenta clorurată este 2-clor-4,6-bis-izopropilamino-*s*-triazina (simetric substituită în pozițiile 4 și 6), înregistrat de asemenea la o anumită perioadă de la preparare. Se observă că în acest caz spectrul reprezintă numai o însumare a spectrelor celor două componente, fără a se pune în evidență vreo altă structură cristalină. Acest amestec nu își modifică proprietățile fizice, își menține finețea particulelor în timp, fapt demonstrat și prin microscopie optică.

În tabelul 2 sînt prezentate distanțele interplanare măsurate din spectrele de difracție ale produselor erbicide *s*-triazinice, cît și ale amestecurilor bicomponente obținute din acestea.

Se observă că în spectrele amestecurilor *s*-triazinice distanțele interplanare caracteristice compusului intermolecular, au aproximativ aceleași valori, indiferent de clor-*s*-striazina utilizată. Din studiul spectrelor de difracție ale amestecurilor bicomponente, înregistrate la diferite perioade de timp după preparare, se remarcă micșorarea intensității și chiar dispariția maximelor de difracție ale componentelor inițiale corelate cu natura radicalului alchilaminic din poziția 6 a inelului clor-*s*-triazinic, cît și cu raportul componentelor inițiale.

Concluzii

Pe baza studiilor efectuate s-a demonstrat că în sistemele bicomponente *s*-triazinice, constituite din 2-metiltio-4-etilamino-6-*terț*-butilamino-*s*-triazina și diferite clor-alchilamino-*s*-triazine asimetric substituite cu radicali alchilaminici, se formează un compus nou, cristalin, în care cei doi componenți, legați fizic, se găsesc în anumite proporții.

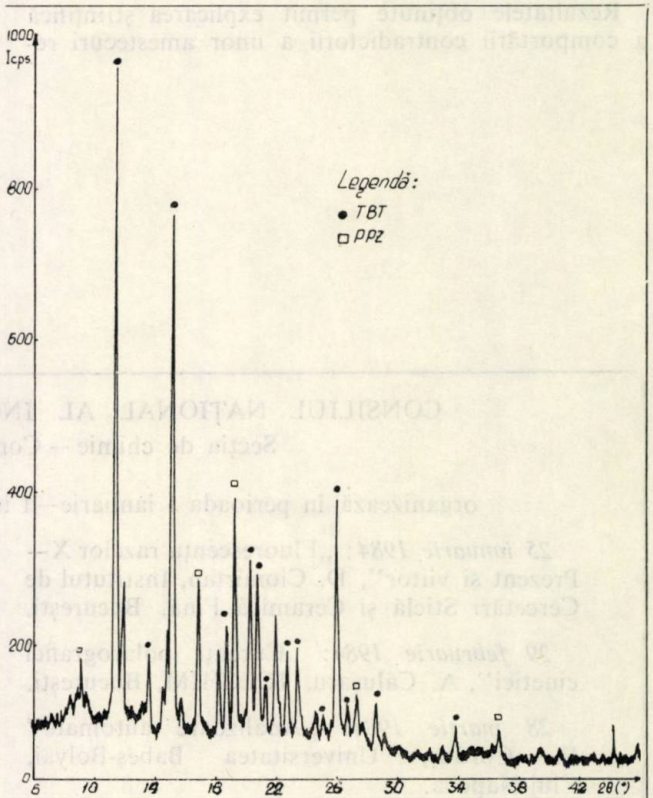


Fig. 7. Spectrul de difracție al amestecului pe bază de TBT și PPZ, înregistrat după o anumită perioadă de la preparare.

Tabelul 2

DISTANȚELE INTERPLANARE *d* (Å) MĂSURATE DIN SPECTRELE DE DIFRACȚIE ALE COMPONENTELOR *s*-TRIAZINICE ȘI ALE SISTEMELOR BICOMPONENTE OBȚINUTE DIN ACESTEA

TBT	TBZ	ATZ	SBZ	PPZ	TBT + TBZ	TBT + ATZ	TBT + SBZ	TBT + PPZ
7,5186	5,2265	9,3804	9,6672	9,6883	9,9946	7,5314	10,3930	7,5220
6,3880	4,6550	8,6818	7,3081	7,3081	7,5650	6,5158	7,9357	7,3266
5,8700	4,2227	7,0752	5,5970	5,5621	6,5629	6,4114	7,5432	5,7311
5,7118	4,1833	6,5532	5,3743	4,8176	5,2914	5,1715	6,5392	5,5690
5,1509	4,0151	4,9786	4,8437	4,5162	5,1540	4,9022	5,7227	5,1650
4,6550	3,8889	4,4666	4,3708	4,4225	4,6987	4,6742	5,2727	4,8228
4,5437	3,6012	4,3286	4,0770	4,0313	4,3412	4,5390	4,6815	4,6664
4,3182	3,4082	4,2068	3,7666	3,9796	4,2147	4,3286	4,3013	4,5100
4,2147	3,2095	3,8688	3,6478	3,5282	3,9831	4,1390	4,2108	4,4010
4,1333	3,1035	3,7729	3,5671	3,4528	3,6380	4,0049	3,6419	4,2266
3,8801	2,9644	3,3309	2,9760	3,1861	3,5587	3,7666		4,0187
3,7585	2,8264	3,2709		3,0825	3,2733	3,4035		3,8868
3,5813	2,6626	3,0113		2,7758	2,9935			3,7645
3,3958	2,5445	2,8877						3,4086

S-au folosit metodele de difracție de raze X și microscopie optică pentru punerea în evidență a modificării structurii cristaline a unor sisteme bicomponente *s*-triazinice, stabilindu-se influențe ale naturii radicalilor componentelor *s*-triazinice atît asupra spectrelor de difracție, cît și asupra formei și dimensiunii cristalelor.

Pe baza datelor obținute pînă în prezent, se poate admite că acești compuși sînt niște combinații de incluziune moleculară, acest fenomen realizîndu-se, probabil, pe baza volumului molar specific și a unor factori sterici speciali.

Rezultatele obținute permit explicarea științifică a comportării contradictorii a unor amestecuri realizate pe bază de produse *s*-triazinice, care își modifică în timp proprietățile fizice, datorită aglomerării particulelor.

Bibliografie

1. GYSIN, H. Chemistry and Industry, 1962, p. 1397.
2. KEARNEY, P. C. și KAUFMAN D. D., „Herbicides", 2, 1976, New York, Basel, p. 923.
3. MELNIKOV, N. N., „Chemistry of pesticides" New York, Heidelberg, Berlin 1971, p. 432.
4. KLUG, H. P. și ALEXANDER, L. E., „X-ray diffraction procedures for polycrystane and amorphous materials", New-York, 1967, p. 320.

Intrat în redacție: 30.VII.1982

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

Secția de chimie — Comisia de chimie analitică

organizează, în perioada 1 ianuarie—1 iulie 1984, următorul ciclu de conferințe:

25 ianuarie 1984: „Fluorescența razelor X— Prezent și viitor", D. Ciomîrtan, Institutul de Cercetări Sticlă și Ceramică Fină, București.

29 februarie 1984: „Curenți polarografici cinetici", A. Căluşaru, ICECHIM, București.

28 martie 1984: „Analizoare automate" E. Cordoș, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca.

25 aprilie 1984: „Perspectivele utilzării electrozilor cu membrană ion-selectivi", V. V. Coșofreț, ICCF, București.

30 mai 1984: „Spectrometria de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv", C. Manoliu, ICITPR, Ploiești.

27 iunie 1984: „Optimizarea controlului calității produselor", G. E. Baiulescu, Institutul Național de Chimie, București.

Conferințele vor avea loc la sediul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Calea Victoriei 118, la orele 14.

DINU ZĂVOIANU
ȘTEFAN PERIȘANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ

Structura și reactivitatea nitrililor.

Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa, beta- nesaturați derivați de la benziliden *p*-nitrofenilacetonitril

C.Z.: 547.239.2

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor, se determină căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta- nesaturați derivați de la benziliden-p-nitrofenil-acetonitril. Se constată că structura moleculară are influență asupra valorilor căldurilor de combustie a nitrililor studiați.

The heat of combustion and formation of some unsaturated alpha-, beta-nitriles derived from benziliden p-nitrophenylacetonitrile was determined in order to establish some relations between their structure and reactivity. The influence of the molecular structure on the combustion heat values of the studied nitriles is evident.

Для установления связи между структурой и реакционоспособностью нитрилов были определены теплоты сгорания и образования некоторых ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден-п-нитрофенилацетонитрила. Было установлено влияние молекулярной структуры на величину теплоты сгорания изученных нитрилов.

Într-o serie de note [1—3] s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili și amide alfa, beta-nesaturate, constatîndu-se modul în care substituenții atrăgători sau respingători de electroni determină existența unor efecte de inhibiție polară a solvatării stării de tranziție a reacției de hidroliză alcalină.

În alte cercetări [4—7] s-a urmărit influența pe care o prezintă substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula unor nitrili și amide alfa, beta-nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare.

În continuarea cercetărilor, în lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute pentru următorii nitrili: benziliden *p*-nitrofenil acetonitrilul, *o*-nitrobenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilul, *m*-nitrobenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilul, *p*-dimetilaminobenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilul, *o*-clorbenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilul și *m*-clorbenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilul.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică adiabatică tip Gallenkamp CB-110, asigurîndu-se pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nule între incinta interioară și cea exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se pot aproxima căldurile de combustie cu suficientă precizie 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [4]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm), la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/grd. prin efectuarea combustiei acidului benzoic [7].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU° a fost efectuată prin folosirea relației:

$$\Delta cU^o = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:
C este capacitatea calorică totală a sistemului (cal/grd), Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac (cal), Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom—nichel (cal), iar ΔT este variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [7].

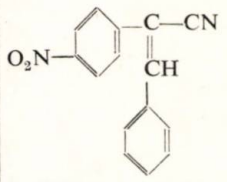
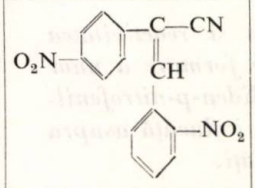
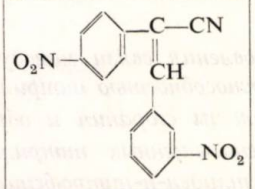
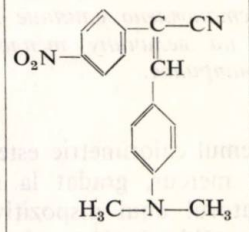
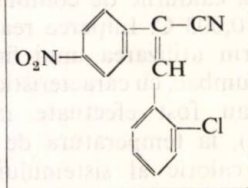
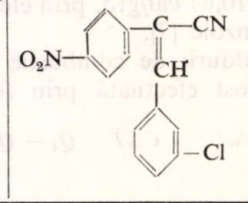
Căldura de combustie la presiune constantă (ΔcH°) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant (ΔcU°), avînd în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Căldura de formare a unei substanțe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ȘTEFAN PERIȘANU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaj Chimic.
Chim. SPIRIDON MOGA—GHEORGHE, Institutul de Cercetări Pesticide—București.
Dr. ing. CONSTANTIN-BORNAZ, Institutul Politehnic—București. Facultatea de tehnologie chimică.

Tabelul 1

CĂLDURILE DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE A UNOR NITRILI ALFA-BETA-NESATURAŢI DERIVAŢI DE LA BENZILIDEN-*p*-NITROFENILACETONITRIL

Substanţa	Formula	$-\Delta cH^\circ$ kcal·mol^{-1}	ΔfH° kcal·mol^{-1}
Benziliden *p*-nitrofenil-acetonitril		1802,3	49,95
o-Nitrobenziliden-*p*-nitrofenil-acetonitril		1755,1	36,9
m-Nitrobenziliden *p*-nitrofenil-acetonitril		1752,2	34,0
p-Dimetil-aminobenziliden-*p*-nitrofenil-acetonitril		2127,7	16,45
o-Clorbenziliden-*p*-nitrofenil-acetonitril		1770,7	74,9
m-Clorbenziliden-*p*-nitrofenil-acetonitril		1772,1	77,02

de combustie (ΔcH), potrivit legii lui Hess, cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta fH^\circ = -\Delta cH^\circ - a\Delta fH^\circ_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2}\Delta fH^\circ_{H_2O(1)} - \frac{x}{2}\Delta fH^\circ_{HX}$$

unde:

$$\Delta fH^\circ_{CO_2},\ \Delta fH^\circ_{H_2O(1)} \text{ şi } \Delta fH^\circ_{HX}$$

sînt căldurile de formare cunoscute [7] ale dioxidului de carbon, ale apei şi soluţiei de acid halogenat obţinut.

Căldurile de combustie şi de formare standard ale substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul1. Pentru fiecare compus s-au efectuat minimum trei determinări.

Discutarea rezultatelor

Din datele consemnate în tabelul 1 se constată că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa prezintă legături puternice, deci o mai mare stabilitate. În cazul *o*-nitrobenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilului, din cauza suprapunerii efectelor atrăgătoare de electroni $-I$ şi $-E$ are loc o destabilizare a moleculei (izomerul orto-nitro prezintă o căldură de formare mai ridicată decît cea a izomerului meta-nitro). În poziţia meta acţionează numai efectul inductiv $-I$, fapt care conduce la o creştere a stabilităţii moleculei. Ca şi în alte cercetări [4—6] se observă că ambii derivaţi nitro prezintă o mai mare stabilitate decît nitrilul de referinţă(benziliden *p*-nitrofenilacetonitrilul). În cazul *p*-dimetilaminobenziliden *p*-nitrofenilacetonitrilului, căldura de formare este sensibil mai scăzută faţă de valorile obţinute pentru nitrilii anteriori, datorită stabilităţii mai mari a moleculei consecinţă a efectului respingător de electroni $+E$ al substituentului *p*-dimetilamino. Dacă se examinează valorile căldurilor de formare ale nitrililor care conţin clor în moleculă se constată o destabilizare a moleculei pentru ambii derivaţi (*o*- şi *m*-clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril). Pentru *o*-clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril se observă o căldură de formare mai mică în comparaţie cu căldura de formare corespunzătoare derivatului *m*-clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril, fapt datorat probabil efectului electromer $+E$ care se manifestă numai în poziţia orto; în poziţia meta se manifestă numai efectul inductiv $-I$. Această influenţă datorată efectului $+E$ determină o mai mare stabilitate a moleculei.

În concluzie rezultatele obţinute confirmă unele constatări anterioare [5—7] în sensul că stabilitatea moleculară a nitrililor studiaţi poate fi influenţată de efectele electronice respingătoare şi atrăgătoare de electroni ($+I$, $+E$, şi $-I$, $-E$).

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., şi CAVADIA, E., Rev. Chim. Bucureşti, **22**, 1971, p. 129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria Şt. Naturii Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183.
4. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 1369.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. Bucureşti, **27**, 1976, p. 4.
6. ZĂVOIANU, D., PERISANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GAMAN, V., RĂDULESCU A., Rev. Chimie, Bucureşti, **33**, 1982, p. 432.
7. ROSSINI, F., D. Experimental Thermochemistry, cap. 3. Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.

Intrat în redacţie: 9.XII.1982

TĂNASE P. TĂVALĂ
DUMITRU BECHERESCU

Sinteza și studiul culorii pigmenților în sistemul $NiO—TiO_2—xMO_3$

C.Z.:667.622.1

S-a studiat, prin metoda colorimetriei tricromatice, contribuția proporției dintre reactanți, a factorilor termici și rolul substituției heterovalente cu cationi hexavalenți —M^{6+}— în sistemul $NiO—TiO_2—xMO_3$, asupra nuanței pigmenților pirosintetizați. Efectele condițiilor de sinteză și ale adaosului în compozițiile studiate sînt materializate în diferențe ale specificațiilor de culoare.

By the method of trichromatic colourimetry, there was studied the reactant ratio of thermal factors and the part of heterovalent substitution with hexavalent cations — M^{6+} — in the $NiO-TiO_2-xMO_3$ system on the line of pyrosynthesized pigments. The effects of the synthesis conditions and of the addition to the studied compositions are materialized in differences of colour specifications.

Методом трихроматической колориметрии был изучен вклад соотношения реактантов и термических факторов, а также роль гетеровалентного замещения гексавалентными катионами-M^{+6}- в системе $NiO-TiO_2-xMO_3$ в создании тона цвета пиросинтетизированных пигментов. Эффект условий синтеза и добавки в изученные системы отражается в различий спецификации цвета.

Una dintre proprietățile speciale ale ionilor metalelor de tranziție în rețelele de oxizi este efectul de culoare. Interes deosebit prezintă înțelegerea naturii interacțiunilor ionice și electronice ale acestora în sinteza compușilor oxidici. Detaliile de structură ale lor sînt materializate în comportamentul magnetic și în caracteristicile optice.

Ionii de nichel interacționează cu ionii de titan, în prezența ionilor hexavalenți: Cr^{6+}, Mo^{6+} și W^{6+}, ilustrînd efectul de culoare, caracteristic compozițiilor de pigmenți din sistemul $NiO—TiO_2—xMO_3$, în anumite condiții de sinteză [1, 2].

Chimismul dezvoltării culorii în compuși oxidici pirosintetizați este dificil de precizat. În multe cazuri, culoarea în acești compuși este consecința gradului de oxidare și, îndeosebi, a simetriei pe care și-o asumă elementul de tranziție în compusul oxidic.

Ionii Ni^{2+}, în condițiile sintezei, preferă simetria octaedrică, dezvoltînd în compoziții nuanțe ale culorii galbene [3].

O substituție izomorfă [4] sau heterovalentă [5] a ionilor de nichel condiționează diferențiat nuanța pigmenților din sistem, în funcție de natura ionului, care poate angaja interacțiuni considerabile între cationi, cu efecte locale complexe în rețeaua cristalină și cu implicații specifice în absorbția radiațiilor [6].

În această lucrare au fost pirosintetizate compoziții de pigmenți în sistemul $NiO—TiO_2—xMO_3$, la diferite temperaturi, variind conținutul în NiO între 0,25 și 2 moli și s-au precizat caracteristicile de culoare prin metoda colorimetriei tricromatice.

Ing. TĂNASE P. TĂVALĂ, ICECHIM, Centrul de Chimie—Timișoara.
Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Institutul Politehnic—Timișoara.

Partea experimentală

Compozițiile de pigmenți au fost preparate din pulberi ale oxizilor de titan și nichel, fără și cu adaos de pulberi de Cr_2O_3, $Na_2Cr_2O_7$, MoO_3 și WO_3.

Amestecului intim al pulberilor i s-au adăugat 3% clorură de sodiu sub formă de soluție, cu concentrația de 10%.

Detaliile preparării compozițiilor de pigmenți și compoziția chimică a reactanților principali au fost prezentate în alte lucrări [1, 7].

Oxizii: Cr_2O_3, MoO_3 și WO_3, bicromatul de sodiu și clorura de sodiu au fost de puritate p.a. Finețea pulberilor a fost sub 36 μ.

Operația de ardere a compozițiilor s-a realizat într-un cuptor electric tip Kammerofen KO II, R.D.G.

În scopul „înghețării" structurii cristaline a pigmenților, masa acestora s-a imersat în apă rece deionizată.

Pulberile de pigmenți au fost obținute în condiții identice prin măcinare pe cale umedă într-o moară de agat tip Fritsch Pulverisette 7, R.F.G.

Pulberile de pigmenți s-au cernut prin sita de 22 500 ochiuri/cm^2.

Specificațiile culorii, în termenii tristimulus C.I.E. (1931), privind valorile componentelor de culoare:

X, Y, Z, precum şi specificaţiile culorii în scara Hunter: L, a şi b au fost citite la un colorimetru Hunter Lab, model D 25 A-2, S.U.A., pentru toate compoziţiile de pigmenţi, pregătite în condiţii similare.

Calibrarea aparatului s-a făcut periodic cu albul etalon, iluminant C, caracterizat prin valorile componentelor de culoare:

$X = 82{,}41$; $Y = 84{,}50$ şi $Z = 98{,}90$, iar pentru atributele culorii, valorile:

$$L = 91{,}90;\ a = -0{,}9 \text{ şi } b = 0{,}6.$$

Semnificaţia şi calculul valorilor: coordonatelor tricromatice x, y, ale lungimii de undă dominantă λd, ale purităţii culorii P_c, ale celor trei atribute ale diferenţei de culoare: ΔL, Δa, Δb, ale diferenţei totale de culoare ΔE şi ale diferenţei de cromaticitate ΔC au fost precizate în altă lucrare [1].

Rezultate şi discuţii

Efectul de culoare generat în compoziţiile oxidice ale sistemului $NiO-TiO_2-xMO_3$, în condiţiile pirosintezei, a fost măsurat cantitativ prin metoda colorimetriei tricromatice.

Pentru a preciza contribuţia factorilor care participă la dezvoltarea şi nuanţarea culorii în compoziţiile preparate s-a urmărit:

— influenţa raportului dintre NiO şi TiO_2 la valorile: 0,25; 1 şi 2;

— influenţa adaosului xMO_3, în care x reprezintă 5% din valoarea compoziţiei molare a principalilor reactanţi, iar M semnifică unul din cationii: Cr^{6+}, Mo^{6+} şi W^{6+};

— influenţa temperaturii de sinteză, T, °C, în condiţiile aceluiaşi palier —h—.

Factorii termici ai pirosintezei compoziţiilor din sistemul de bază $NiO-TiO_2$ au fost estimaţi prin studiul termodiferenţial [1].

Arderea compoziţiilor de pigmenţi s-a condus în conformitate cu diagrama cuptorului prezentată în figura 1.

Specificaţia culorii pigmenţilor implică cunoaşterea valorii a trei parametri:

— nuanţa spectrală, exprimată prin lungimea de undă dominată λ_d, în nm;

— saturaţia culorii, definită prin puritatea colorimetrică P_c, exprimată în %;

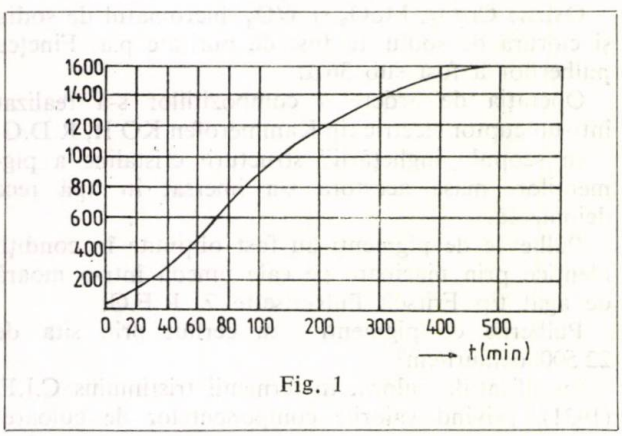


Fig. 1

— luminanţa —L— măsoară caracterul fizic energetic al luminozităţii pigmentului, efectul psihosenzorial de închis — deschis al acestuia.

Pentru stabilirea diferenţelor de culoare s-a calculat mărimea ΔE cu ajutorul formulei [8]:

$$\Delta E = [(L)^2 + (a)^2 + (b)^2]^{1/2};$$

iar diferenţa de cromaticitate ΔC cu formula:

$$\Delta C = [(a)^2 + (b)^2]^{1/2}.$$

Din formule rezultă că întotdeauna valorile ΔE şi ΔC sînt pozitive.

În tabelele 1—5 sînt prezentate condiţiile pirosintezei şi caracteristicile de culoare ale pigmenţilor din sistemul $NiO-TiO_2-xMO_3$.

Din valorile mărimilor măsurate şi calculate se constată diferenţe între caracteristicile de culoare ale pigmenţilor preparaţi.

Din cauza proprietăţii tridimensionale a spaţiului culorii este posibil ca valorile caracteristicilor cromatice ale pigmenţilor să difere între ele cu aceeaşi mărime pentru ΔE, dar în direcţie diferită.

Pentru a indica mărimea şi direcţia schimbării diferenţei de culoare, este necesar să se aibă în vedere cele trei atribute direcţionale ale caracteristicilor de culoare ΔL, Δa şi Δb, considerîndu-se diferenţele de culoare ca diferenţe algebrice între valorile mostrelor de pigmenţi şi ale etalonului.

Valoarea algebrică a celor trei atribute ale culorii are semnificaţia precisă, şi anume:

ΔL înseamnă că mostra este mai deschisă, pe cînd — ΔL mai închisă decît etalonul;

Δa indică direcţia pozitivă a valorii a, deci conţinutul de roşu, iar — Δa conţinutul de verde;

Δb marchează direcţia pozitivă a valorii b, reflectînd conţinutul de galben, iar — Δb conţinutul de albastru.

Precizarea pentru Δa şi Δb privind schimbările de nuanţă şi saturaţie poate fi făcută prin localizarea valorilor acestora în planul cromaticităţii [8].

Ca unitate de măsură a diferenţelor de culoare s-a admis judd-ul [9].

Din analiza valorilor caracteristicilor de culoare consemnate în tabelele 1—5 se desprinde faptul că sistemul $NiO-TiO_2-xMO_3$ dezvoltă în condiţiile de sinteză nuanţe galbene şi ocru.

Evaluarea comparativă a caracteristicilor de culoare ale pigmenţilor obţinuţi evidenţiază implicaţia pe care o au factorii termici ai sintezei, raportul dintre $NiO : TiO_2$ şi adaosul oxidic.

Creşterea temperaturii de sinteză, a raportului dintre $NiO:TiO_2$ şi a adaosului oxidului de crom şi molibden condiţionează un efect batocrom nuanţelor pigmenţilor.

Astfel lungimea de undă dominantă variază între 574,01 nm, caracterizînd nuanţa pigmentului din poziţia *1*, tabelul 1, şi 584,54 nm, nuanţa pigmentului din poziţia *2*, tabelul 5.

Valorile luminanţei L şi ale purităţii colorimetrice P_c sînt influenţate de aceiaşi parametri.

Luminanţă mai scăzută au pigmenţii cu adaos de trioxid de crom, poziţiile 2, 7 şi 12 din tabelele 1—5, iar mai ridicată au pigmenţii fără adaos oxidic şi

Tabelul 1

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL $NiO—TiO_2—xMO_3$

Nr. crt.	Reactanții chimici				Factorii termici		Caracteristicile de culoare								
							coordonatele tricromatice		λd,	P_c,					
	TiO_2 moli	NiO moli	MO_3 5%	NaCl %	temp., T, °C	timp. t, h	x	y	nm	%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
1	1	0,25	—	3	T—100	h	0,3599	0,3858	574,01	45,10	88,03	−3,86	−7,11	26,61	27,82	27,55
2	1	0,25	Cr_2O_3	3	T—100	h	0,4119	0,4165	578,24	63,06	51,67	−40,93	1,33	22,95	46,33	22,99
3	1	0,25	CrO_3	3	T—100	h	0,4050	0,4143	577,63	63,85	63,17	−28,73	0,15	27,29	39,63	27,29
4	1	0,25	MoO_3	3	T—100	h	0,4379	0,4266	579,88	72,43	58,30	−33,59	5,29	29,25	44,85	29,71
5	1	0,25	WO_3	3	T—100	h	0,3906	0,4225	574,67	63,72	83,85	−8,05	−7,97	36,11	37,84	36,48
6	1	1	—	3	T—100	h	0,4115	0,4465	575,00	74,42	76,68	−15,22	−7,60	38,62	42,20	39,36
7	1	1	Cr_2O_3	3	T—100	h	0,4221	0,4278	578,10	68,75	47,43	−44,46	1,12	22,73	49,95	22,76
8	1	1	CrO_3	3	T—100	h	0,4243	0,4326	577,83	72,90	51,28	−40,61	0,69	25,24	47,83	25,25
9	1	1	MoO_3	3	T—100	h	0,4344	0,4122	581,28	68,47	47,22	−44,68	6,75	22,04	50,27	23,05
10	1	1	WO_3	3	T—100	h	0,4315	0,4505	576,81	78,93	70,71	−21,19	−2,38	37,91	43,50	37,99
11	1	2	—	3	T—100	h	0,4054	0,4465	574,25	73,29	68,34	−23,56	−8,36	33,79	42,03	34,81
12	1	2	Cr_2O_3	3	T—100	h	0,4074	0,4213	577,10	66,48	42,66	−49,24	−0,39	18,98	52,77	18,99
13	1	2	CrO_3	3	T—100	h	0,4103	0,4268	576,83	68,64	45,50	−46,40	−0,94	20,96	50,92	20,98
14	1	2	MoO_3	3	T—100	h	0,4195	0,4194	579,91	63,02	42,54	−49,35	3,77	18,73	52,92	19,11
15	1	2	WO_3	3	T—100	h	0,4266	0,4509	576,27	76,78	62,45	−29,45	−3,31	33,05	44,39	33,22

Tabelul 2

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL $NiO—TiO_2—xMO_3$

Nr. crt.	Reactanții chimici				Factorii termici		Caracteristicile de culoare								
							coordonatele tricromatice		λd,	P_c,					
	TiO_2, moli	NiO, moli	MO_3, 5 %	NaCl, %	temp. T, °C	timp t, h	x	y	nm	%	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
1	1	0,25	—	3	T	h	0,3858	0,4151	574,80	60,50	88,67	−10,23	−7,02	33,34	35,58	34,08
2	1	0,25	Cr_2O_3	3	T	h	0,4160	0,4102	579,55	63,04	45,82	−47,07	3,36	19,97	50,33	20,25
3	1	0,25	CrO_3	3	T	h	0,4182	0,4152	579,16	68,11	52,34	−39,55	3,06	23,59	46,15	23,78
4	1	0,25	MoO_3	3	T	h	0,4295	0,4270	579,00	70,49	58,74	−33,16	3,17	28,81	44,04	28,98
5	1	0,25	WO_3	3	T	h	0,4189	0,4509	575,44	76,87	77,85	−14,05	−6,72	40,57	43,46	41,12
6	1	1	—	3	T	h	0,4213	0,4531	575,50	77,84	73,55	−18,35	−6,21	38,80	43,36	39,29
7	1	1	Cr_2O_3	3	T	h	0,4145	0,4145	578,81	64,13	40,00	−51,90	2,03	17,62	54,84	17,74
8	1	1	CrO_3	3	T	h	0,4222	0,4222	578,76	67,70	41,35	−50,55	2,07	19,32	54,15	19,43
9	1	1	MoO_3	3	T	h	0,4280	0,4151	580,25	67,53	47,43	−44,46	4,86	21,98	49,84	22,51
10	1	1	WO_3	3	T	h	0,4268	0,4458	576,76	76,90	68,48	−23,42	−2,36	35,74	42,79	35,82
11	1	2	—	3	T	h	0,4141	0,4509	574,90	76,02	66,41	−25,49	−6,86	34,10	43,13	34,79
12	1	2	Cr_2O_3	3	T	h	0,3935	0,4032	577,33	56,05	35,36	−56,54	0,39	13,59	58,16	13,59
13	1	2	CrO_3	3	T	h	0,4087	0,4169	577,79	65,39	39,12	−52,78	0,64	17,08	55,48	17,09
14	1	2	MoO_3	3	T	h	0,4147	0,4110	579,60	62,36	44,05	−47,85	3,36	19,33	51,72	19,16
15	1	2	WO_3	3	T	h	0,4297	0,4508	576,58	78,67	54,59	−37,32	−2,12	29,04	47,32	29,11

Tabelul 3

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL NiO—TiO_2—xMO_3

Nr. crt.	Reactanții chimici				Factorii termici		Caracteristicile de culoare								
	TiO_2, moli	NiO, moli	MO_3 % 5	NaCl, %	temp., T, °C	timp t, h	coordonatele tricromatice x	coordonatele tricromatice y	λd, nm	P_c, %	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
1	1	0,25	—	3	T+100	h	0,4162	0,4520	575,05	76,70	77,91	−13,99	−7,85	40,47	43,53	41,23
2	1	0,25	Cr_2O_3	3	T+100	h	0,4075	0,3941	580,84	57,23	38,34	−53,56	4,30	14,79	55,73	15,41
3	1	0,25	CrO_3	3	T+100	h	0,4126	0,4024	580,21	60,67	44,50	−47,40	4,15	18,43	51,03	18,89
4	1	0,25	MoO_3	3	T+100	h	0,4158	0,4223	578,00	68,35	62,13	−29,77	0,94	28,77	41,41	28,78
5	1	0,25	WO_3	3	T+100	h	0,4186	0,4465	575,80	75,65	75,96	−15,94	−5,61	38,99	42,50	39,39
6	1	1	—	3	T+100	h	0,4352	0,4606	576,29	81,09	68,77	−23,12	−3,88	38,32	44,92	38,52
7	1	1	Cr_2O_3	3	T+100	h	0,4091	0,4061	579,27	60,67	36,61	−55,29	2,42	15,14	57,38	15,34
8	1	1	CrO_3	3	T+100	h	0,4125	0,4095	579,22	62,39	37,15	−54,75	2,43	15,83	57,05	16,01
9	1	1	MoO_3	3	T+100	h	0,4408	0,4378	578,95	75,45	54,03	−37,86	3,08	28,34	47,39	28,51
10	1	1	WO_3	3	T+100	h	0,4283	0,4427	577,20	69,92	63,09	−28,81	−9,81	32,66	43,57	32,68
11	1	2	—	3	T+100	h	0,4140	0,4476	575,18	75,13	66,33	−25,57	−6,07	33,68	42,72	34,22
12	1	2	Cr_2O_3	3	T+100	h	0,3902	0,3939	578,43	52,70	32,09	−59,80	2,36	11,34	60,92	11,58
13	1	2	CrO_3	3	T+100	h	0,3994	0,4059	578,00	60,12	35,35	−56,54	0,89	14,09	58,28	14,12
14	1	2	MoO_3	3	T+100	h	0,4200	0,4241	578,29	67,65	45,17	−46,73	1,39	21,17	51,22	21,22
15	1	2	WO_3	3	T+100	h	0,4291	0,4479	576,80	77,85	49,70	−40,20	−1,99	22,26	47,75	22,35

Tabelul 4

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL NiO—TiO_2—xMO_3

Nr. crt.	Reactanții chimici				Factorii termici		Caracteristicile de culoare								
	TiO_2, moli	NiO, moli	MO_3 5 %	NaCl %	temp., T, °C	timp, t, h	coordonatele tricromatice x	coordonatele tricromatice y	λd, nm	P_c, %	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
1	1	0,25	—	3	T+200	h	0,4051	0,4280	576,05	68,07	72,32	−19,58	−3,94	30,35	36,33	30,61
2	1	0,25	Cr_2O_3	3	T+200	h	0,3913	0,3813	580,82	49,35	33,76	−58,14	3,42	11,10	59,28	11,62
3	1	0,25	CrO_3	3	T+200	h	0,4074	0,3922	581,54	56,69	42,43	−49,47	5,03	16,24	52,31	17,05
4	1	0,25	MoO_3	3	T+200	h	0,4266	0,4341	577,90	73,71	58,82	−33,08	0,75	29,39	44,25	29,40
5	1	0,25	WO_3	3	T+200	h	0,4209	0,4513	575,62	77,31	71,06	−20,84	−5,60	37,22	43,02	32,64
6	1	1	—	3	T+200	h	0,4297	0,4510	576,58	78,76	66,78	−25,12	−2,80	35,67	43,72	35,78
7	1	1	CrO_3	3	T+200	h	0,3936	0,3878	576,10	62,70	36,46	−55,43	2,91	12,74	56,95	13,07
8	1	1	CrO_3	3	T+200	h	0,3731	0,3731	579,33	41,90	35,35	−56,54	1,90	9,90	57,43	10,08
9	1	1	MoO_3	3	T+200	h	0,4311	0,4412	577,64	76,44	55,14	−36,76	0,20	28,53	46,54	28,54
10	1	1	WO_3	3	T+200	h	0,4318	0,4318	578,70	72,12	53,38	−38,51	2,41	26,78	46,97	26,88
11	1	2	—	3	T+200	h	0,4207	0,4482	575,89	76,46	61,32	−30,58	−4,04	31,69	44,22	31,95
12	1	2	Cr_2O_3	3	T%200	h	0,3737	0,3737	579,32	42,26	33,32	−58,58	1,84	9,38	59,36	9,56
13	1	2	CrO_3	3	T+200	h	0,3654	0,3654	579,52	37,24	33,17	−58,73	1,84	8,14	59,32	8,34
14	1	2	MoO_3	3	T+200	h	0,4157	0,4290	577,23	70,28	50,69	−41,20	−0,47	24,01	47,69	24,02
15	1	2	WO_3	3	T+200	h	0,4135	0,4267	577,23	69,22	47,64	−44,25	−0,36	22,18	49,50	22,18

Tabelul 5

CARACTERISTICILE DE CULOARE ALE PIGMENȚILOR ÎN SISTEMUL $NiO—TiO_2—xMO_3$

Nr. crt.	Reactanți chimici				Factorii termici		Caracteristicile de culoare									
							coordonatele tricromatice		λd, nm	P_c, %	L	ΔL	Δa	Δb	ΔE	ΔC
	TiO_2, moli	NiO, moli	MO_3 5 %	NaCl, %	temp. T, °C	timp. t, h	x	y								
1	1	0,25	—	3	T+400	h	0,3894	0,4005	577,29	56,34	68,34	—23,56	—0,55	25,99	35,08	26,00
2	1	0,25	Cr_2O_3	3	T+400	h	0,3879	0,3602	584,54	41,99	31,78	—60,12	5,79	8,59	61,00	10,32
3	1	0,25	CrO_3	3	T+400	h	0,3892	0,3763	581,49	47,30	38,21	—53,69	4,30	12,03	55,19	12,78
4	1	0,25	MoO_3	3	T+400	h	0,4035	0,4020	579,11	58,26	52,63	—39,27	2,72	22,28	45,23	22,44
5	1	0,25	WO_3	3	T+400	h	0,4301	0,4454	577,14	77,38	63,87	—28,02	—1,19	33,53	43,72	33,55
6	1	1	—	3	T+400	h	0,4315	0,4433	577,48	77,07	54,86	—37,04	—0,14	28,62	46,81	28,52
7	1	1	CrO_3	3	T+400	h	0,3916	0,3765	581,81	48,02	35,35	—56,54	4,41	11,24	57,82	12,07
8	1	1	CrO_3	3	T+400	h	0,3968	0,3783	582,23	49,92	37,81	—54,08	5,26	12,55	55,77	13,61
9	1	1	MoO_3	3	T+400	h	0,4180	0,4067	580,24	63,11	42,54	—49,35	4,19	18,31	52,81	18,79
10	1	1	WO_3	3	T+400	h	0,4094	0,4040	579,60	60,22	47,22	—44,68	3,36	19,53	48,87	19,82
11	1	2	—	3	T+400	h	0,4091	0,4308	576,25	69,60	46,70	—45,21	—1,97	21,80	50,23	21,89
12	1	2	Cr_2O_3	3	T+400	h	0,3902	0,3939	578,43	52,70	30,33	—61,87	1,76	7,15	62,00	7,36
13	1	2	CrO_3	3	T+400	h	0,3673	0,3745	577,80	42,15	32,09	—59,81	0,70	8,75	60,45	8,78
14	1	2	MoO_3	3	T+400	h	0,3822	0,3927	577,32	46,54	38,73	—53,17	0,16	13,35	54,82	13,35
15	1	2	WO_3	3	T+400	h	0,3925	0,3987	578,03	56,33	43,70	—48,19	0,91	16,43	50,93	16,40

cu adaos de WO_3. pozițiile 1, 5, 6, 10, 11 și 15 din aceleași tabele.

Saturația culorii $-P_c-$ este mai mare, îndeosebi, pentru pigmenții cu adaos de WO_3, MoO_3 și fără adaos oxidic. Ea crește pentru aproape toate compozițiile calcinate între temperaturile $T \ldots T+100$°C, apoi scade, mai ales, pentru compozițiile cu adaos de compuși ai cromului.

Conținutul de galben (Δb) al pigmenților sintetizați crește cu creșterea temperaturii între T—100 și T °C, apoi scade, în general, și variază diferit în funcție de adaosul oxidic și de raportul principalilor reactanți.

Pigmenți galbeni reușiți sînt cei cu adaos de WO_3 și fără adaos oxidic, pozițiile 5, din tabelul 2; 1 și 5, din tabelul 3; 6, din tabelul 2 și 6, din tabelul 3.

Ei sînt caracterizați prin conținut ridicat de galben.

O pronunțată creștere în roșu (Δa), cu creșterea temperaturii, o prezintă compozițiile pigmenților cu raportul $NiO:TiO_2$ de 0,25:1, în special cei cu adaos de oxizi ai cromului și molibdenului.

Conținut mai mare de roșu îl au compozițiile cu adaos de MoO_3, calcinate la T—100°C, care apoi scade cînd temperatura crește.

Cu cît raportul dintre $\frac{\Delta a}{\Delta b}$ este mai mare, cu atît pigmenții respectivi sînt caracterizați prin nuanțe de ocru mai închise.

Pigmenții cu nuanțe de ocru deosebite sînt cei menționați în tabelul 1, pozițiile 2—4 și 9.

Variații mici ale diferenței totale de culoare (ΔE) și de cromaticitate (ΔC), cu creșterea temperaturii, le prezintă pigmenții cu adaos de trioxid de molibden.

Pigmenții în sistemul $NiO—TiO_2—xMO_3$ sînt foarte stabili. Ei se caracterizează prin heteromorfism izostructural, cationii oxizilor respectivi acceptînd simetria octaedrică, în condițiile sintezei, asigurînd astfel dezvoltarea nuanțelor galbene și ocru și nepermițînd flotarea gradului de oxidare a ionilor de nichel între Ni^{2+} și Ni^{3+}.

Diferențierea nuanțelor galbene și ocru, rezultat al variației proporției dintre culorile fundamentale roșu-verde, respectiv galben-albastru, este pricinuită, în mare măsură, de însușirile adaosului oxidic, care influențează absorbția luminii, prin regiospecificitatea impusă de interacțiunea și localizarea sarcinilor electronice, probabil, în cea de-a doua sferă de coordinație a cromoforului.

Concluzii

Compozițiile în sistemul $NiO—TiO_2—xMO_3$ dezvoltă, în condițiile pirosintezei precizate în lucrare, nuanțe galbene și ocru.

Conținutul de galben (Δb) al pigmenților crește în limitele temperaturii T—100 și T°C, apoi scade.

Compozițiile fără adaos și cu adaos de WO_3 dezvoltă nuanțe galbene cu cele mai mari valori ale saturației, luminanței și conținutului de galben.

Compoziţiile cu adaos de MoO_3, Cr_2O_3 şi CrO_3 generează nuanţe de ocru, diferenţiate prin variaţia conţinutului de roşu (Δa), în funcţie de temperatura sintezei.

Creşterea raportului dintre NiO/TiO_2 şi a temperaturii accentuează efectul batocrom al nuanţei pigmenţilor.

Studiul caracteristicilor de culoare ale pigmenţilor din sistemul $NiO-TiO_2-xMO_3$ confirmă ca optimă temperatura de sinteză $T°C$, şi permite predicţia pentru raportul principalilor reactanţi şi pentru adaosul oxidic vizînd specificitatea atributelor culorii.

Bibliografie

1. TĂVALĂ, T. P., Rev. Chim., **31**, nr. 7, 1980, p. 667.
2. TĂVALĂ, T. P., Rev. Chim., **32**, nr. 12, 1981, p. 1182.
3. MILLER, A., J. Appl. Phys., Supp., **30**, nr. 4, 1959, p. 245.
4. TĂVALĂ, T. P., FLOREA, V., SAVII, C. şi BRÎNZAN, N. G., Industria Uşoară, **25**, nr. 7, 1979, p. 240.
5. TĂVALĂ, T. P., FLOREA, V. şi BRÎNZAN, N. GR., Brevet R.S.R. 99724, 1981.
6. TĂVALĂ, T. P., BECHERESCU, D., SAVII, C. şi BALINT, A., Studiul spectroscopic în infraroşu şi vizibil al unor pigmenţi în sistemul $NiO-TiO_2-aM_x\ O_y$, sub tipar.
7. TĂVALĂ, T. P., BRÎNZAN, B. GR. şi FLOREA, V., Materiale de Construcţii, **6**, nr. 3, 1976, p. 135.
8. ILLING, A. M. şi BALINKIN, I., Amer. Cer. Soc. Bull. **44**, nr. 12, 1965, p. 956.
9. BALINKIN, I. A., Am. Ceram. Soc. Bull., **20**, nr. 11, 1941, p. 392.

Intrat în redacţie: 21.II.1983

recenzii

*** Quantum Theory of Chemical Reactions. III. Chemisorbtion, Catalysis, Biochemical Reactions. **Teoria cuantică a reacţiilor chimice. III. Chemisorbţie, cataliză, reacţii biochimice**. Editori R. DAUDEL ş.a. D. Reidel Publ. Dordrecht Olanda, 1982, 180 pag.

Al treilea şi ultimul volum al seriei conţine importante aplicaţii ale teoriei cuantice a reacţiilor chimice în două domenii distincte: cel al catalizei eterogene şi adsorbţiei pe solide (5 articole) şi cel al biochimiei (5 articole).

1. J. Germain: Bazele teoretice ale catalizei eterogene. Expunere a şefului şcolii franceze de cataliză, remarcabilă prin claritate şi concizie, a trăsăturilor distinctive ale chemosorbţiei şi catalizei eterogene, conchizînd că pentru moment nu este posibilă o teorie cantitativă generală a catalizei care să permită prevederea comportării catalitice, nici măcar în cazul mai simplu al catalizei pe metale.

2. E.Baerends şi D. Post: Analiza energiei interacţiunii CO/metal în clusteri, prin metoda Hartree-Fock-Slater. Se arată că utilizarea funcţiilor unielectronice de undă de tip Slater permite într-un timp de calcul rezonabil obţinerea unor valori relativ precise ale energiilor de legătură (0,1 eV), distanţelor internucleare şi frecvenţelor fundamentale de vibraţie în molecule biatomice, utilizînd apoi metoda într-o versiune de calcul proprie la analiza cuantică a complecşilor puntaţi ai CO [pentru $Fe_2(CO)_9$ se obţine — în contrast cu „intuiţia" chimică dar conform cu datele experimentale — că nu apar legături metal / metal, ci cei doi atomi de Fe sînt uniţi prin trei părţi de cîte o moleculă CO)]. Adsorbţia CO pe cupru metalic este simultană prin calculul energiilor geometriilor clusterilor din o moleculă CO şi 5 atomi Cu, ultimii fiind dispuşi fie coplanar, fie pătratic cu un atom Cu sub plan. Rezultatele evidenţiază deosebirile relativ mari ale parametrilor adsorbţiei pentru diferitele tipuri de coordinări posibile.

3. F. Cyrot-Lackmann: Proprietăţi de chemosorbţie ale clusterilor metalelor tranziţionale. Spre deosebire de lucrarea precedentă (şi de majoritatea lucrărilor de teorie cuantică a adsorbţiei), accentul cade aici nu pe caracteristicile locale ale microparticulelor, ci pe modificarea prin adsorbţie a proprietăţilor globale ale solidului — lucru de extracţie, susceptibilitate magnetică, profunzimea şi lărgimea nivelelor energetice ale electronilor. Se acordă o atenţie deosebită rolului indicilor cristalografici ai feţelor metalului şi mai ales efectului mărimii particulelor active (ale catalizatorilor bimetalici sau pe suport) efect simulat în calcule prin studiul unui set de clusteri cu mărime variabilă (13—2000 atomi).

4. G. Bertholon: Reacţii organice în fază solidă şi aplicaţiile lor. Deşi rar utilizate, reacţiile „solid organic+ gaz" prezintă o serie de avantaje faţă de alternativa reacţiei omogene (în topitură, soluţie sau gaz) puse în evidenţă de autor pe exemple experimentale: selectivitate, posibilitate de a varia proporţia izomerilor produşi prin modificarea ionului (carbonilarea şi clorurarea fenoxizilor diferiţilor cationi alcalini) sau alegerea altei forme cristaline, altei feţe a cristalului sau altei granulaţii, posibilitatea sintezelor asimetrice plecînd de la reactanţi achirali (prin folosirea disimetriilor proprii cristalului).

5. I. Csizmadia: Aspecte teoretice ale mecanismului sintezei Fischer-Tropsch. În lumina noilor date privind energiile de legătură şi descriere ale unor faze de volum şi de suprafaţă se stabilesc diagramele energetică pentru speciile adsorbite pe suprafaţa metalelor tranziţionale (Ni, Ni+Fe, Pt, Cu) din amestecurile gazoase de CO şi K_2 (anume: $\ddot{C}$, $\ddot{O}$, $\ddot{H}$, $\ddot{C}H_2$, $\dot{C}_nH_{2n+1}$, C_nH_{n+1} CO) şi se evoluează căile de reacţie cele mai probabile.

6. P. von Duijnen şi B.Thole: Efectele ambianţei asupra transferului de proton calcule ab initio cu o ambianţă polarizabilă tratată semiclasic. Se introduc efectele ambianţei nu numai static ci şi dinamic, prin sarcini respectiv polarizabilităţi punctuale. Calculele explică diferenţele de activitate catodică constatate experimental între două enzime in situ şi catalitic-activi foarte asemănători-papaina (cys/his/asn) şi tiolsubtilizina (cys/his/asp).

7. O. Tapia ş.a.: Noi studii cuantice şi mecanico-statistice ale activităţii enzimelor, serin-proteaze, alcool-dehidrogenaze. Metoda de calcul folosită de autori diferă de cea din contribuţia 6 prin aceea că sarcinilor şi polarizabilităţilor ce stimulează ambianţa (ansamblul proteinei globulare din care se scot situşi activi) li se atribuie o distribuţie continuă. Aceasta permite o tratare detaliată a mecanismelor de transfer al protonilor prin releu.

8. W. Graham Richards: Aplicaţiile chimice cuantice în farmacologie. O prezentare generală, a metodelor de determinare cuanto-mecanică a geometriei receptorilor farmaceutici (în special a unghiurilor de tensiune optime), pe baza reprezentărilor în grafică display preferabil colorată şi în timp real pe calculatoare a energiilor de legătură, densităţii de sarcină şi potenţialului electric, cu folosirea diagramelor logice (tip Venn) la compararea activităţii farmaceutice a structurilor similare.

9. F. Peradejordi şi E. Dr. Silva: Farmacoforii şi modul de acţiune a unor agenţi schistosomicizi — aspectul conformaţional. Ilustrează problematica din contribuţia 8, rezultatele calculelor prezentate permiţînd identificarea unei structuri farmacofore capabilă să perturbe metabolismul acetilcolinei la paraziţii ce provoacă schistosomiaza, fără a modifica metabolismul aceleiaşi substanţe la mamiferele parazitate.

10. P. Claverie: Interacţiuni intermoleculare şi efecte de solvent — metode teoretice simplificate. O contribuţie deosebit de importantă la studiul moleculelor mari şi / sau a sistemelor cu multe molecule, plecînd de la metode de perturbare ce permit scindarea energiei totale de interacţiune dintre două molecule în termenii: electrostatic, de respingere, de polarizare şi de dispersie. Pe baza formulelor aproximative descriind interacţiunea a două molecule şi a introducerii unui efect suplimentar (de cavitate) se introduc trei modele pentru tratarea interacţiunilor cu solventul — discret, continuu şi mixt.

F. E. DANEŞ

STELIANA CREȚU
ILEANA PONORAN
CAMELIA CĂLIN
PETRUȚA SÂRBU
GHEORGHE ȚEPEȘ
SAVEL MATACHE
ECATERINA IONESCU
ELENA IONESCU

Eficiența economică a proceselor de sinteză a unor auxiliari textili preparați pe bază de acizi dicarboxilici și alchilamine

C.Z:547.461.6:661.185

Se analizează comparativ procedeele de obținere a substanțelor tensioactive de tip amido-amine pornind de la acizi dicarboxilici (C_4—C_8) *individuali sau în amestec, sau de la clorurile acide respective. Au fost stabilite condițiile optime pentru sinteza acestor produse, în scopul valorificării superioare a ADC — coproduse rezultate la fabricarea acidului adipic pe platforma Săvinești.*

The syntheses of tens substances of the amido-amine type, starting from individual dicarboxylic acids (C_4—C_8) *or from the mixtures of these, or else from the coresponding acid-chlorides, are comparatively presented. The best conditions for the syntheses of these products have been found, with a view to turn to the best account the by-products resulting from the adipic acid preparation in the Săvinești plant.*

Приводится сравнительная оценка способов получения поверхностно-активных веществ амидно-аминного типа и зиндивидуальных или смешанных дикарбоксильных кислот (C_4—C_8) *или из соответствующих хлор-ангидридов. Были установлены оптимальные условия синтеза этих продуктов с целью более эффективной утилизации побочных продуктов — АДЦ, образующихся в производстве адипиновой кислоты на заводе Сэвинешть.*

La sinteza acidului adipic rezultă o serie de coproduse care conțin acizii dicarboxilici: succinic, glutaric și adipic, pentru a căror separare pe componenți există o tehnologie aplicată în cadrul Centrului de Cercetări Fibre Chimice—Săvinești. Aceste substanțe, individuale sau în amestec (AGS), prezintă interes ca bază de materii prime pentru sinteza unor produse importante pentru industria textilă și care în prezent se importă. Acizii dicarboxilici își găsesc o largă utilizare, în diferite domenii industriale, chiar în stare netransformată. Aceste aspecte au fost relevate de către autori în mai multe lucrări anterioare [1—10].

În această lucrare se analizează comparativ procedeele de obținere a substanțelor tensioactive de tip amido-amine ale acizilor dicarboxilici, pornindu-se de la acizi dicarboxilici în stare pură, în amestec (AGS), așa cum rezultă de la sinteza acidului adipic după faza de separare a acidului azotic și, respectiv, folosind ca intermediari clorurile acizilor dicarboxilici sintetizate de către autori după procedee tehnologice originale [9, 10]. Scopul acestei analize constă în găsirea unor noi procedee eficiente de valorificare superioară a acizilor dicarboxilici pentru fabricarea unor substanțe tensioactive cu caracter antistatic, care să se poată utiliza ca auxiliari textili chiar în cadrul combinatelor de fibre sintetice, pe platforma cărora rezultă ca produse secundare acizii respectivi.

În tabelul 1 se prezintă cîteva tipuri de amido-amine ale acizilor dicarboxilici sintetizate de autori, în diferite condiții de reacție și materii prime.

Partea experimentală

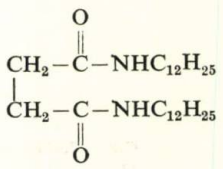
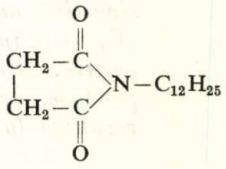
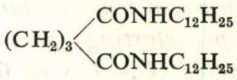
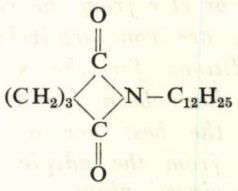
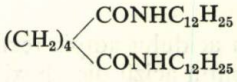
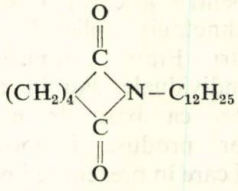
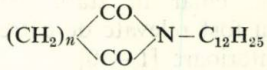
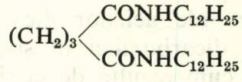
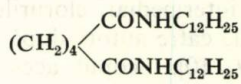
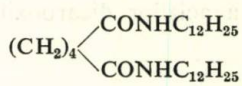
1. *Reacția de amidare a acizilor dicarboxilici cu alchil* (C_{12-18})*-amine*

Reacția de amidare a acizilor dicarboxilici în stare pură (Merk), a acizilor separați din instalația de fabricare a acidului adipic, sau în amestec, așa cum rezultă din procesul de sinteză a acidului adipic după separarea acidului azotic, a fost realizată la rapoarte molare 1:1, și, respectiv, 1:2 acid dicarboxilic (AGS): alchil (C_{12-18})-amină; s-a lucrat în mediu de toluen 30% față de masa totală, la temperatura de regim de 117—125°C, cu îndepărtarea apei de reacție din sistem, sub formă de amestec azeotrop. Timpul de reacție a variat, în funcție de structura materiei prime, acid și alchilamină, între 8 și 16 h, la o conversie de 90%. După epuizarea timpului de reacție controlat analitic prin determinarea I_A, a azotului aminic, apariția grupelor amidice în spectrul în IR, dispariția grupelor carboxilice din spectrul în IR, produsul de reacție a fost separat de solvent prin

Dr. ing. STELIANA CREȚU, dr. ing. ILEANA PONORAN, dr. chim. CAMELIA CĂLIN, ing. PETRUȚA SÂRBU, Academia de Studii Eonomice-București
Dr. ing. GHEORGHE ȚEPEȘ, dr. ing. SAVEL MATACHE, ing. ECATERINA IONESCU și dr. ing. ELENA IONESCU, Centrul de Cercetări Fibre Chimice—Săvinești

Tabelul 1

PRODUSELE REACȚIEI ALCHILAMINELOR CU ACIZI DICARBOXILICI

Materii prime		Nr. sint. cod	Raport molar	Formula structurală*
Acid	Amină**			
Succinic	$R = C_{12}-H_{25}$ $C_{18}-H_{37}$	I	1 : 2	
		II	1 : 1	
Glutaric	$R-NH_2$ $R-C_{12}H_{25}$	40 CS A	1 : 1	
		39 CS	1 : 1	
Adipic	$R-NH_2$	III T 17	1 : 2	
		IV T 16	1 : 1	
Amestec AGS	$R-NH_2$	CS	1 : 1	
Cloruri acide	amină	A	1 : 2	
Diclorură glutarică $ClCO(CH_2)_3COCl$	$R-NH_2$ $R : C_{12}H_{25}$			
Diclorură adipică $ClCO(CH_2)_4COCl$	$R-NH_2$	E	1 : 2	
Amestec AGS	$R-NH_2$	CC	1 : 2	

* Structurile au fost confirmate prin analiză elementară și IR.

** $R-NH_2$ — aceleași structuri se obțin și cu amine, în care R = radical alchil $C_{14}-C_{18}$

distilare la vid de 40 mm Hg. Produsul a fost purificat prin recristalizare dintr-un solvent aromatic (benzen, toluen) sau din alcool etilic. Rezultă cristale albe solubile în apă, iar solventul se recirculă la o nouă fază.

2. *Reacția clorurilor acizilor dicarboxilici cu alchil* (C_{12-18})-*amine*

Reacția diclorurilor acizilor dicarboxilici cu alchil aminele se desfășoară într-un reactor prevăzut cu agitare eficientă, refrigerent de reflux și tub cu $CaCl_2$, pîlnie de picurare, dispozitiv de purjare cu azot, în mediu de cloroform, în prezența trietilaminei, care are rol de acceptor de acid clorhidric. În reactor se introduc 2,0 moli alchilamină, dizolvată în prealabil în cloroform, și 0,5—2 moli trietilamină. Masa de reacție este răcită la temperatură de — 5 . . . —10°C, și prin pîlnia de picurare se adaugă diclorura acidului dicarboxilic (1,1 mol) diluată cu cloroform (20—50%). Se menține temperatura de regim de —5°C pînă se adaugă întreaga cantitate de diclorură, după care reacția se continuă pînă se ajunge la temperatura mediului ambiant (2—3 h). Reacția este definitivă după ce masa de reacție s-a menținut la temperatura camerei circa 8 h. Timp total de reacție este de 12—14 h.

După definitivarea reacției se separă prin filtrare clorhidratul trietilaminei, și după îndepărtarea solventului prin distilare la vid diamida se purifică prin recristalizare din alcool etilic. Produsul de reacție purificat se prezintă sub formă de cristale albe solubile în apă.

Rezultate și discuții

Întrucît procesul de amidare a acizilor dicarboxilici a fost condus la diferite rapoarte molare, s-au obținut în mod corespunzător substanțele cu structurile prezentate în tabelul 1. Structurile ipotetice din tabelul 1 au fost confirmate de datele analitice obținute, prin determinarea compoziției, prin analiză elementară (tabelul 2) și prin spectroscop de absorbție în IR.

În aceleași condiții de reacție, o importanță deosebită o are raportul molar între reactanți, deoarece:

— la raport molar 1:1, se obține o amidă secundară, fapt confirmat atît prin analiză elementară, cît și prin spectroscopie în IR;

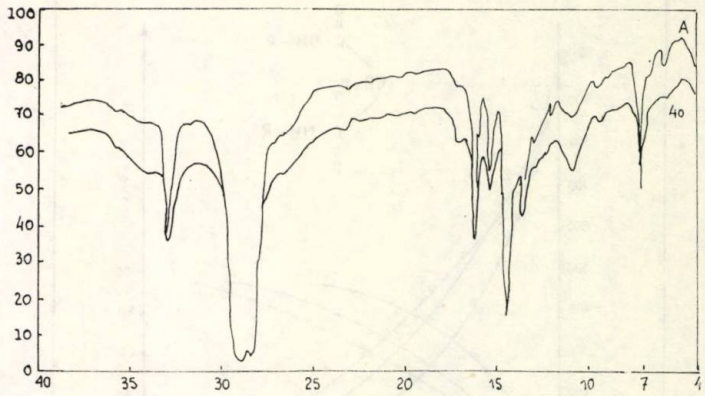


Fig. 1. Spectrul în IR al didodecildiamidei laurice (A— din dicloruri; 40 — din amină)

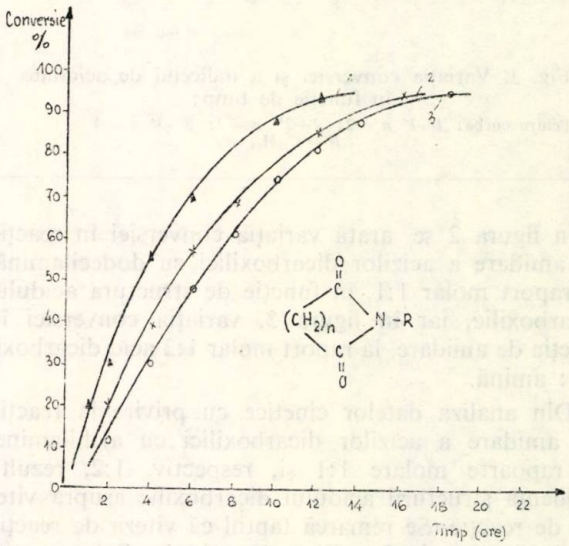


Fig. 2. Variația conversiei în reacția de amidare a acizilor adipic, glutaric și succinic cu dodecilamină la raport molar 1:1.:
Pentru curba: (*1* — $n = 2$; *2*) — $n = 3$; *3*) — $n = 4$.
$R = C_{12}H_{25}$

— la raport molar 1:2 acid dicarboxilic: amină, se obține o diamidă cu structură liniară. Structura acestor diamide este identică cu structura celor obținute din clorurile acide ale acizilor dicarboxilici (tabelul 2, fig. 1).

Tabelul 2

ANALIZĂ ELEMENTARĂ

Nr. crt.	Simbol sinteză	Valoare teoretică, %			Valoare practică, %			M
		C	H	N	C	H	N	
1	I	72,12	12,38	6,19	73,0	12,8	6,05	454
2	II	71,9	10,86	5,20	72,0	11,0	4,99	269
3	40 CS	74,67	12,44	6,0	73,42	12,48	5,75	466
4	39 CS	72,59	11,03	4,09	71,54	11,13	5,53	281
5	III	75,0	12,50	5,80	74,9	12,08	5,12	480
6	IV	73,2	10,8	4,74	73,01	9,89	5,00	295
7	A	74,67	12,44	6,0	73,60	12,20	6,06	466*
8	E	75,0	12,50	5,80	75,1	12,25	5,21	480*

* Dicloruri acide

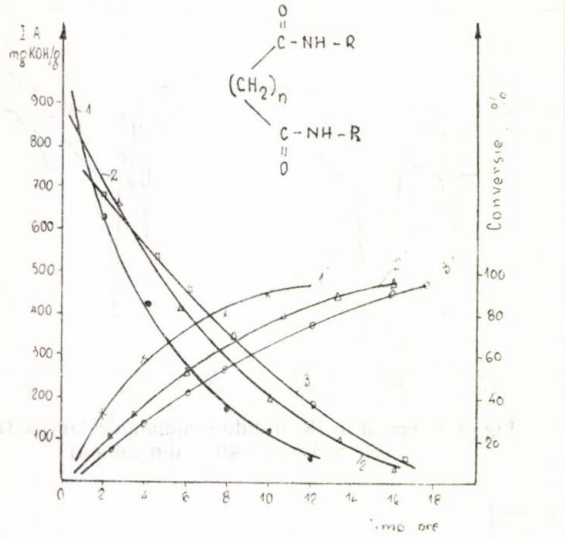


Fig. 3. Variaţia conversiei şi a indicelui de aciditate în funcţie de timp:
Pentru curba: *1—1'* $n = 2$; *2—2'* $n = 3$; *3—3'* $n = 4$
$R = C_{12}H_{25}$

În figura 2 se arată variaţia conversiei în reacţia de amidare a acizilor dicarboxilici cu dodecilamină, la raport molar 1:1, în funcţie de structura acidului dicarboxilic, iar în figura 3, variaţia conversiei în reacţia de amidare, la raport molar 1:2 acid dicarboxilic : amină.

Din analiza datelor cinetice cu privire la reacţia de amidare a acizilor dicarboxilici cu alchilamine, la rapoarte molare 1:1 şi, respectiv, 1:2, rezultă influenţa structurii acidului dicarboxilic asupra vitezei de reacţie. Se remarcă faptul că viteza de reacţie scade de la acidul succinic la acidul adipic, pentru aceeaşi alchilamină.

Pentru acelaşi acid dicarboxilic se observă scăderea vitezei de reacţie în procesul de amidare pe măsură ce creşte masa moleculară a alchilaminei, fiind cea mai mică pentru stearilamină (fig. 4). În cazul amestecului de acizi dicarboxilici care conţin circa 75% acid glutaric, viteza de reacţie este de fapt o medie dintre vitezele de reacţie ale proceselor de amidare a celor 3 acizi. Acest aspect persistă atît în cazul obţinerii diamidei, cît şi al amidei secundare.

În cazul procesului de amidare dintre clorurile acide ale acizilor dicarboxilici şi alchilamine, se observă o viteză de reacţie mai mare, datorită reactivităţii sporite a clorurilor faţă de acizii dicarboxilici utilizaţi anterior.

Analizînd timpul total de reacţie pentru cele două procedee studiate, respectiv reacţia dintre acizii dicarboxilici cu alchilaminele şi cea dintre clorurile acide cu achilaminele, pentru o conversie de 80—90%, se poate afirma că se înscriu între aceleaşi limite. Condiţiile termodinamice în care se desfăşoară reacţiile sînt însă mult diferite. Astfel, pentru amidarea acizilor dicarboxilici care au o reactivitate mai scăzută este necesar un regim termic de 117—125°C pe tot parcursul reacţiei, iar pentru reacţia cu clorurile acide ale acizilor dicarboxilici regimul termic este cuprins între —5 şi —10°C. Timpul de reacţie de 30—50 min se continuă la o temperatură de 25°C pînă la epuizarea reacţiei. Consumul suplimentar de energie care apare în cazul reacţiei acizilor dicarboxilici cu alchilaminele în vederea obţinerii amidelor este numai aparent, deoarece la analizarea acestor rezultate este necesar să se ia în consideraţie şi fazele procesului de obţinere a clorurilor acide ale acizilor dicarboxilici. Acest proces este dificil de condus, deoarece se realizează în prezenţa clorurii de tionil, în timp de 6—8 ore. Manipularea şi conservarea clorurilor implică şi unele condiţii speciale de protecţia muncii, iar produsele sînt corosive şi instabile.

Printr-o analiză mai complexă a acestor variante tehnologice prin care se obţine acelaşi produs folosind metoda exprimării valorii produselor prin conţinutul în energii primare, se pune în evidenţă eficienţa procesului de fabricare a amidoaminelor acizilor dicarboxilici prin amidarea acizilor respectivi — fără a se recurge la faza de formare a clorurilor acide — care este recomandabil să fie utilizat la fază industrială.

În concluzie, s-a realizat un studiu comparativ asupra sintezei unor dialchilamide şi monoalchilamide ale acizilor dicarboxilici prin reacţia acizilor dicarboxilici şi a clorurilor acestora cu alchilamine. S-au stabilit condiţiile optime pentru sinteza acestor produse, în vederea valorificării superioare a acizilor dicarboxilici — coproduse ce rezultă la fabricarea acidului adipic.

Datele analitice obţinute prin analiza elementară, I_A, spectre în IR, RMN, DTA, DTG, atestă identitatea de structură între produsele sintetizate pe două căi diferite, respectiv din acizii dicarboxilici şi clorurile acide ale acestora.

Substanţele sintetizate au proprietăţi tensioactive, determină o reducere a tensiunii superficiale la concentraţii de 0,1—1%, corespunzătoare valorilor: 28,5—30 dyn/cm. Pe suport de tip relon prezintă efecte antistatice, rezistenţa electrică specifică fiind

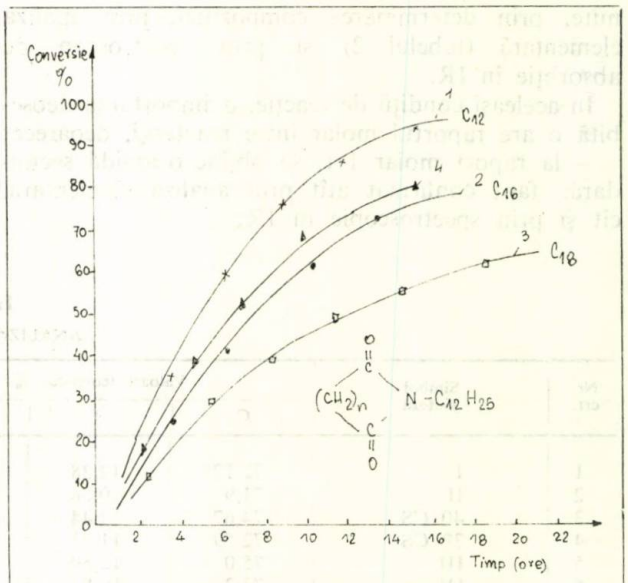


Fig. 4. Variaţia vitezei de reacţie în funcţie de structura aminei în reacţia de amidare a acidului glutaric cu dodecilamina (*1*), palmitilamina (*2*), stearilamina (*3*) şi AGS cu dodecilamina (*4*).

cuprinsă între valorile: 6.10^9 și 8.10^9 Ω cm^{-1}, iar pe suport tip melana, $1{,}15.10^{10}$—4.10^{10} Ω cm^{-1}, la concentrații de 1% în flotă apoasă.

Întrucît utilizarea clorurilor acide ale acizilor dicarboxilici introduce o fază suplimentară în procesul tehnologic și se obțin substanțe instabile și corosive, se apreciază că pentru valorificarea acizilor dicarboxilici prin transformare în amide este mai indicată reacția directă a acestora cu alchil-(C_{12-18})amine.

Bibliografie

1. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., TEPEȘ, GH., MATACHE, S., IONESCU, E., Studiul unor proprietăți tensioactive și antistatice a derivaților pe bază de ADC. Al II-lea Congres național de chimie, București, 1981.
2. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., BĂLOIU, L. M., CĂLIN, C., SÂRBU, P., TEPEȘ, GH., MATACHE, S., BORDEIANU, A., LUPU, V. Sinteze pe bază de ADC: adipic, glutaric, succinic. Al II-lea Congres național de chimie, București, 1981.
3. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., SÂRBU, P., KLEIN, I. Studiul comportării în procesul de esterificare a ADC individuali și în amestec rezul. tați la sinteza acidului adipic. Simpozion tehnico-științific, Săvinești, 1980.
4. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., SÂRBU, P., GAFTON, A., CĂLIN, C., TEPEȘ, GH., MATACHE, S. Valorificarea coproduselor rezultate la fabricarea acidului adipic, Sesiune științifică, Universitatea Timișoara, 1982.
5. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., SÂRBU, P., TEPEȘ, GH., IONESCU, EC., BOTEZATU, C. Îmbunătățirea calității materialelor textile prin utilizarea derivaților acilați ai acizilor dicarboxilici cu amine grase, Sesiune științifică, Universitatea Timișoara, 1980.
6. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., BĂLOIU, L. M., PONORAN, I., CĂLIN, C., FRĂSINEANU, I., SÂRBU, P., KLEIN, I. Mărirea eficienței economice a unor procese tehnologice prin valorificarea coproduselor de pe platforma industrială Săvinești. Al II-lea Simpozion național de inginerie a sistemelor și cibernetică industrială, 1980.
7. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., SÂRBU, P., CĂLIN, C., TEPEȘ, GH., MATACHE, S., IONESCU, EC., Rev. Industrie ușoară, nr. 12, 1982.
8. PĂRĂUȘANU, V., CREȚU, S., SÂRBU, P., CĂLIN, C., ȚEPEȘ, GH., MATACHE, S., IONESCU, EC., Rev. Industrie ușoară, Sub tipar.
9. CĂLIN, C., BĂLOIU, L. M., SÂRBU P. Rev. Chimie, 10, 1981. p. 957,
10. BĂRBULESCU, N., CĂLIN, C., ISAIC, M. A., RĂCHIȚEANU, GH. „Optimizarea procesului de sinteză a diclorurilor acizilor dicarboxilici prin metoda programării experimentale". Al II-lea Congres național de chimie, 1981.

Intrat în redacție: 20.XII. 1982

recenzii

D. BORMANN și D. NAUMANN: Strategien der wissenschaftlich-technischen Entwiklung, 1. Auflage. **Strategii ale dezvoltării științifico-tehnice**, ediția I. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1982, 200 pag.

Cartea urmărește să fie un ghid practic și teoretic pentru acei conducători de combinate și întreprinderi, care contribuie prin activitatea lor de conducere la progresul tehnico-științific, care, la rîndul său, constituie sursa progresului economic și social.

Se demonstrează mai întîi, că elaborarea unei strategii condiționează continua dezvoltare a combinatelor. Se analizează natura proceselor de înnoire în întreprinderi și combinate, precum și interacțiunea dintre procesele de înnoire, pe diferitele planuri ale economiei. Se trag de aici concluzii, cu privire la strategia ce trebuie elaborată pentru combinat, arătîndu-se că perfecționarea conducerii și a planificării proceselor de înnoire face parte din problemele de strategie ale conducerii unităților industriale. Se discută natura strategiilor dezvoltării științifico-tehnice și desfășurarea, de pînă acum, a elaborării unor astfel de strategii, în combinatele industriei chimice din R.D.G.

În partea a doua a lucrării, se analizează punctele de pornire a elaborării unor strategii, de acest gen. Sînt expuse, mai întîi, relațiile esențiale dintre diversele aspecte ale progresului tehnic, care formează elementele de bază pentru orientarea muncii strategice. Se discută, apoi, principalele puncte de plecare pentru elaborarea de strategii științifico-tehnice, și anume: dezvoltarea cerințelor și necesităților; tendințele de dezvoltare ale științei și tehnicii; dezvoltarea resurselor; dezvoltarea profilului producției; activitatea terților și poziția proprie. Se indică apoi sursele de informare disponibile, pentru cunoașterea punctelor de plecare enumerate.

A treia parte a lucrării se ocupă de conținutul și forma de prezentare a documentelor în care se consemnează strategiile elaborate. Se recomandă o serie de scheme bloc de prezentare, în timp ce, la stabilirea obiectivelor strategice, se recomandă o ierarhizare a factorilor ce se vor lua în considerare în acest scop. Obiectivele principale considerate sînt: nivelul științifico-tehnic al producției; cercetarea și dezvoltarea; introducerea în producție a rezultatelor științifico-tehnice; probleme de cadre, analiză, calcule, standardizare, protecția muncii, informatică și popularizare; cooperarea tehnico-științifică; planificarea resurselor. Se va ține, de asemenea, seama de intervalul de timp pentru care se elaborează strategia, în funcție de ramura industriei chimice respective. Se va stabili, apoi, linia fundamentală strategică a dezvoltării combinatului, definită prin direcțiile de dezvoltare și domeniile și direcțiile de cercetare. De aici, rezultă întregul complex de măsuri, cu interconexiunile sale, a cărui strategie se va elabora odată cu aceea a fiecărei măsuri, în parte. În sfîrșit, se va ține seama de aspectele cantitative ale strategiei, care să asigure realizabilitatea, eficiența ridicată și raționalitatea acțiunii de dirijare a dezvoltării științifico-tehnice, ținînd seama și de volumul investițiilor, de riscurile implicate și de continuitatea utilizării resurselor.

Partea a patra a cărții tratează problema liniilor strategice, funcțiile și gruparea lor, precum și modul în care ele se integrează în strategia dezvoltării științifico-tehnice a combinatului. În prezent, autorii consideră că obiectivele principale ale liniilor strategice, care se au în vedere pentru industria chimică, sînt: înnobilarea materiilor prime și materialelor; intensivizarea producției, cu ajutorul științei și tehnicii; reducerea muncii vii prin aplicarea, pe scară largă, a microelectronicii; dezvoltarea de produse și de instalații moderne de producție, care să țină seama de cerințele pieței; atingerea și asigurarea unor poziții de vîrf, în domenii bine selecționate. Se dau exemple concrete, de integrare a acestor linii strategice în strategia științifico-tehnică a unor ramuri particulare ale industriei chimice din R.D.G. și se analizează, apoi, pe rînd, fiecare din liniile strategice fundamentale, enumerate mai sus.

Ultima parte a cărții descrie procesul de elaborare a strategiei științifico-tehnice a combinatului, ca un proces iterativ, la care participă atît conducerea combinatului, cît și organele superioare și subordonații. Acțiunea este adeseori declanșată abia de dificultăți evidente, în loc ca acestea să fie prevenite, datorită faptului că se elaborează, în general, prea puține variante și se ține prea puțin seama de factorii economici. Se prezintă o schemă bloc a întregului proces de elaborare. În încheiere, se discută modul în care se va folosi, în procesul de elaborare a strategiei științifico-tehnice, așa numitul instrumentariu de conducere, adică, atît ansamblul concepțiilor asupra dezvoltării generale a combinatului (intensificarea productiei, cercetare, brevete, prognoză analitică etc.), cît și fiecare concept secunder, în parte, cum ar fi dezvoltarea fiecărei uzine, programe de investiții, programe de cercetare fundamentală, consumul produselor, securitatea muncii, asigurarea energiei, întreținerea și multe altele. De asemenea, se va ține seama că aceste concepte variază în timp, ca și datele care stau la baza lor, mai ales, în ceea ce privește analiza necesităților și a pieței.

RODICA GRIGOROVIC

LAURENȚIU FILIPESCU
AURELIA MEGHEA
MIHAELA MOCIOI

Mecanismul cristalizării bicarbonatului de sodiu

C.Z.: 661.321.8: 66.065.51

O tehnică de dizolvare controlată și analiza spectrelor în IR ale probelor solide au fost utilizate pentru identificarea combinațiilor amoniacului încorporate de bicarbonatul de sodiu precipitat atît în condiții industriale, cît și în condiții de laborator. Este discutat mecanismul încorporării carbamatului de sodiu și sînt sugerate cîteva căi de mărire a vitezei de hidroliză a ionului carbamat în domeniul gradelor medii de carbonatare.

A controlled dissolution technique and the IR spectra analysis of the solid samples have been used for identification of ammonia combinations uptaken by sodium hydrogen carbonate precipitated under both industrial and laboratory conditions. The sodium carbamate incorporation mechanism is discussed and some ways to increase the rate of carbamate ion hydrolysis in medium ranges of the carbonation degrees are suggested.

Применяя технику контролируемого растворения и ИК спектральный анализ твердых образцов были идентифицированы соединения аммиака, включенные в осажденный бикарбонат натрия, в условиях как промышленных, так и лабораторных. Обсуждается механизм включения карбамата натрия и предлагается несколько путей увеличения скорости гидролиза иона карбамат в области средних степеней карбонатации.

În literatură [1] sînt semnalate numeroase propuneri de modificare și îmbunătățire a regimului tehnologic de exploatare a coloanelor de carbonatare din industria sodei. Una dintre acestea vizează atît modificarea regimului de alimentare cu soluție a coloanei în vederea redizolvării parțiale a nucleelor de bicarbonat de sodiu [2, 3], cît și adoptarea unui nou profil de variație a temperaturii pe înălțimea părții răcite a coloanei [3, 4].

Lucrările experimentale au arătat că dimensiunea particulelor de bicarbonat depinde de mecanismul și cinetica procesului de carbonatare.

Identificarea carbamatului de sodiu, ca fază solidă înglobată în particulele de bicarbonat de sodiu [5], presupune cristalizarea concomitentă a celor două săruri, urmată de hidroliza totală sau parțială a carbamatului. Transformarea carbamatului implică micșorarea rezistenței mecanice a particulei inițiale și în cele mai multe cazuri divizarea acesteia. Prin urmare, fenomenul este însoțit de reducerea dimensiunii medii a produsului cristalin final.

În scopul clarificării modului de înglobare a amoniacului în bicarbonatul de sodiu și al efectului acestuia asupra dimensiunii particulelor de bicarbonat, în contextul modificării regimului de funcționare al coloanei, a fost întreprinsă o analiză a distribuției amoniacului în particula de bicarbonat în funcție de gradul de carbonatare și temperatura de carbonatare.

Dr. ing. LAURENȚIU FILIPESCU, dr. chim. AURELIA MEGHEA și ing. MIHAELA MOCIOI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Compoziția și structura fazei solide precipitate la diverse grade de carbonatare au fost determinate prin metoda dizolvării parțiale a produsului granular, clasificat sau neclasificat, în mai multe trepte succesive. Metoda pornește de la următoarele aproximații:

— În timpul carbonatării are loc nucleația spontană a bicarbonatului, după care, particulele cresc continuu. Particulele generate în timpul creșterii cristalelor, vor avea dimensiunile cele mai mici și cu cît ponderea acestora în masa precipitatului este mai mare, eroarea metodei crește.

— Dizolvarea particulei are loc de la suprafață către centru, astfel încît reziduul solid păstrează compoziția și structura miezului precipitat la un grad de carbonatare intermediar, între limita inițială și cea finală.

— Adoptarea acestei metode, în locul analizei bicarbonatului de sodiu precipitat din soluții omogene, între limite înguste ale gradului de carbonatare, este justificată de faptul că, înglobarea carbamatului de sodiu are loc în timpul creșterii cristalelor, într-o proporție mai mare decît în timpul nucleației omogene.

Dizolvările parțiale au fost efectuate la 30°C, timp de o oră, în 3—4 trepte, utilizînd cantități de apă egale cu cantitatea de probă solidă luată în lucru.

După fiecare treaptă de extracție s-a analizat conținutul de amoniac în proba solidă și proba lichidă. Spectrele în IR ale reziduurilor nedizolvate, spălate cu apă și alcool, au servit la identificarea tipului de

Tabelul 1

CONDIȚIILE EXPERIMENTALE DE PRECIPITARE A BICARBONATULUI DE SODIU

Nr. seriei	Gradul de carbonatare, %		Temperatura °C	Observații
	inițial	final		
I	0	192	—	Precipitat colectat în coloana de carbonatare
II	0	189	—	Carbonatare fără controlul temperaturii
III	0	116	—	Carbonatare fără controlul temperaturii
IV	0	133	—	Carbonatare fără controlul temperaturii
V	111	150	30	—
VI	111	164	30	—
VII	164	198	30	—
VIII	111	150	45	—
IX	111	163	60	—

combinație în care apare amoniacul conținut în probă.

Precipitarea bicarbonatului de sodiu, s-a efectuat în condiții similare celor din diverse trepte de carbonatare existente în procesul industrial.

Aceste condiții sînt prezentate în tabelul 1.

Reproductibilitatea rezultatelor conform aproximațiilor menționate, este slabă. Din această cauză, rezultatele obținute au numai un caracter calitativ.

Rezultate experimentale și discuții

A. Identificarea combinațiilor amoniacului înglobate în bicarbonatul de sodiu. Probele colectate în fiecare din seriile experimentale conțin toate vibrațiile existente în spectrul bicarbonatului de sodiu pur [6], cu foarte mici deplasări în poziția unor benzi, fără modificarea intensității acestora. În figura 1 sînt prezentate spectrele în IR ale bicarbonatului de amoniu, bicarbonatului de sodiu pur și a bicarbonatului de sodiu precipitat în seria experimentală III. Față de spectrul în IR al componentului pur, în spectrul în IR al bicarbonatului precipitat în seria III se remarcă prezența a două benzi suplimentare bine precizate: prima la 3 440 cm^{-1} de intensitate medie și a doua la 1 182 cm^{-1} pe fondul benzii foarte intense de la 1 300 cm^{-1}.

Analiza spectrului nu pune în evidență prezența vibrațiilor caracteristice de grup ale ionului amoniu, care ar introduce benzi foarte intense în regiunile spectrale neacoperite (exemplu la 1 480—1 495 și 3 120 cm^{-1}). Noile benzi observate pot fi atribuite vibrațiilor grupării „amidă" din carbamatul de amoniu. Banda clară de la 3 440 cm^{-1} însoțită la multe probe de o bandă mai slabă la 3 380 cm^{-1} se atribuie grupării „amino". În amidele primare, grupa amino prezintă două benzi de valență, simetrică $\nu^{s}_{NH_2}$ și antisimetrică $\nu^{a}_{NH_2}$ la 3 320 și 3 412 — 3 423 cm^{-1} (ca de exemplu în uree), în timp ce în amidele secundare apare o singură vibrație în acest domeniu, la 3 340 cm^{-1}. Această vibrație a fost

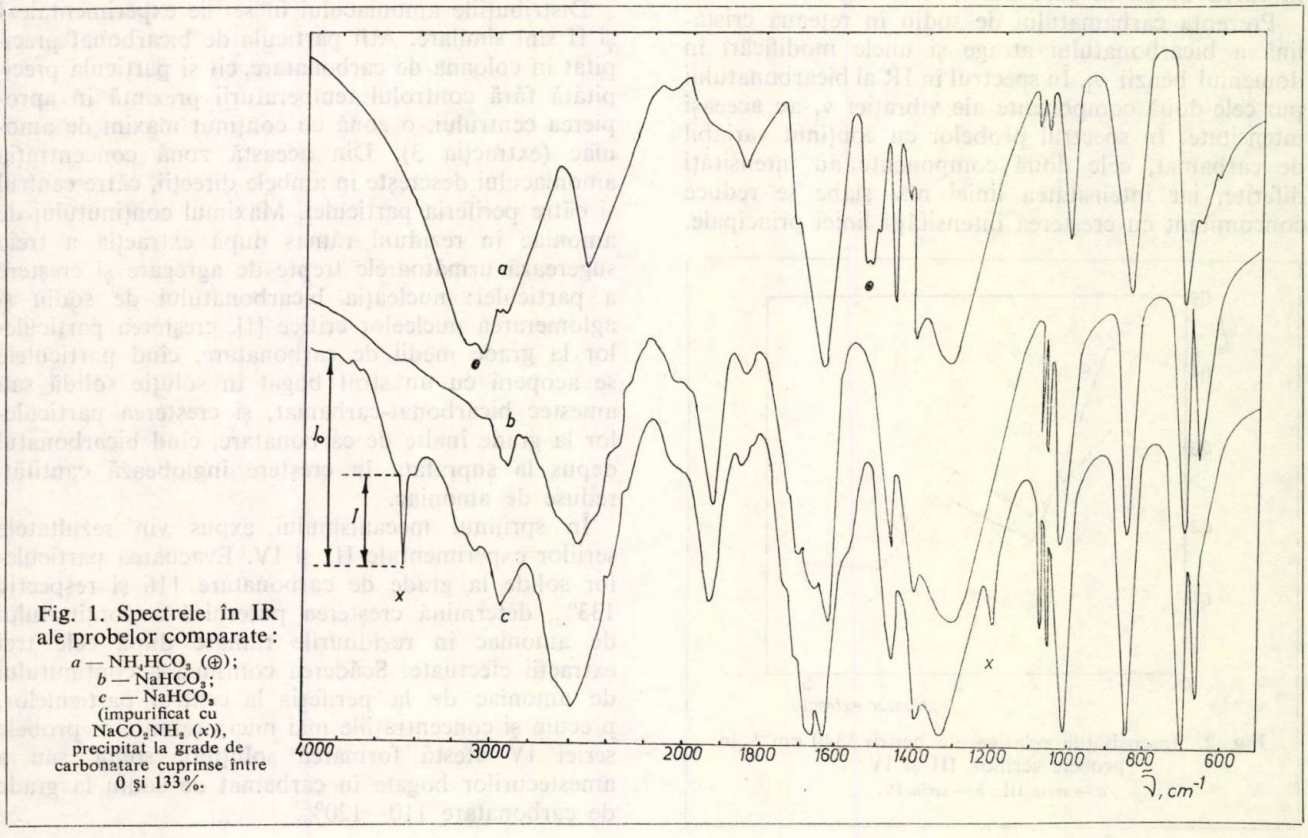


Fig. 1. Spectrele în IR ale probelor comparate: *a* — NH_4HCO_3 (⊕); *b* — $NaHCO_3$; *c* — $NaHCO_3$ (impurificat cu $NaCO_2NH_2$ (*x*)), precipitat la grade de carbonatare cuprinse între 0 și 133%.

găsită în spectrul bicarbonatului de sodiu impurificat cu combinații ale amoniacului.

Rezultă că, amoniacul prezent în bicarbonatul de sodiu sub forma carbamatului de sodiu prezintă caracteristici de amidă secundară.

Caracterul de amidă secundară, poate fi explicat pe baza geometriei moleculei de carbamat în rețeaua cristalină, stabilită prin măsurători de raze X [7]. Conform structurii dimere, moleculele de carbamat sînt asociate prin legături puternice de hidrogen, însă numai un atom de hidrogen al grupei amino este implicat în legătură, cel de-al doilea fiind liber.

În acest caz, o legătură N—H (cea liberă) este mai scurtă (distanțe interatomice $N—H_1 = 0{,}86$ și $N — H_2 = 0{,}82$ Å), fapt care explică caracterul pronunțat de amidă secundară al carbamatului de sodiu.

Cea de-a doua bandă de la 1 182 cm^{-1} corespunde unei vibrații de deformare a legăturii C—N, deci, este caracteristică tot legăturii de carbamat.

Modificarea conținutului de amoniac în reziduurile rămase după mai multe dizolvări parțiale succesive determină evoluții similare ale intensității celor două benzi caracteristice. Variația intensității relative a benzii de la 3 440 cm^{-1} (măsurată ca raport între intensitatea porțiunii înguste și înălțimea totală a benzii) în funcție de numărul de dizolvări parțiale pentru seriile III și IV este prezentată în figura 2. Evoluția acestei benzi confirmă faptul că din soluția omogenă precipită bicarbonatul de sodiu pur, care ulterior se impurifică cu carbamat de sodiu.

Deși în probele precipitate între grade de carbonatare 0 și 133%, conținutul de amoniac este mai ridicat, creșterea benzii de la 3 440 cm^{-1} nu este proporțională cu concentrația carbamatului. Structura dimerului este probabil modificată în soluția solidă sau în sarea dublă în care acesta este înglobat.

Prezența carbamatului de sodiu în rețeaua cristalină a bicarbonatului atrage și unele modificări în domeniul benzii ν_1. În spectrul în IR al bicarbonatului pur cele două componente ale vibrației ν_1 au aceeași intensitate. În spectrul probelor cu conținut variabil de carbamat, cele două componente au intensități diferite, iar intensitatea liniei mai slabe se reduce concomitent cu creșterea intensității liniei principale.

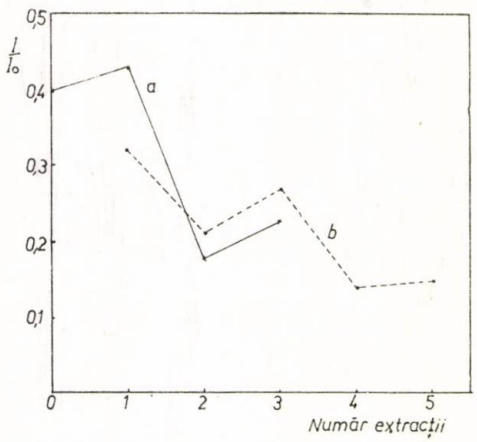


Fig. 2. Intensitățile relative ale benzii 3340 cm^{-1} în probele seriilor III și IV:
a — seria III; *b* — seria IV.

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE AMONIAC ÎN REZIDUUL RĂMAS NEDIZOLVAT

Seria	Fracțiunea granulometrică	Conținutul de amoniac, p.p.m., în reziduul rămas după extracția nr:			
		1	2	3	4
I	—	4224	4525	6638	2357
II	—	2299	3697	7873	2492
III	—	26115	20996	16104	—
IV	—	13743	10997	5746	3124
V	100—125 μ	6433	2391	223	—
	80—100 μ	2588	1744	454	—
	< 80 μ	2278	1921	1300	—
VI	100—125 μ	5544	3998	288	134
	80—100 μ	7168	3155	1430	1087
	< 80 μ	3861	3121	2917	149
VII	—	2092	2039	1411	—
VIII	—	1051	967	804	795
IX	—	1109	952	836	766

Apariția și scindarea vibrației ν_1 este legată de ridicarea degenerării nivelelor energetice în urma scăderii simetriei rețelei cristaline.

B. Mecanismul încorporării carbamatului în bicarbonatul de sodiu. Rezultatele privind conținutul de amoniac în reziduul nedizolvat după extracțiile 1—4 sînt trecute în tabelul 2.

Dacă se admite că particulele cresc uniform de la centru la periferie, în cursul carbonatării și se dizolvă uniform, de la periferie la centru, rezultă că distribuția amoniacului la diverse nivele situate între centrul și periferia particulelor, reflectă gradul de înglobare a carbamatului de sodiu în bicarbonatul de sodiu la grade de carbonatare intermediare, între momentul nucleației și momentul evacuării suspensiei din coloană.

Distribuțiile amoniacului în seriile experimentale I și II sînt similare. Atît particula de bicarbonat precipitat în coloana de carbonatare, cît și particula precipitată fără controlul temperaturii prezintă în apropierea centrului, o zonă cu conținut maxim de amoniac (extracția 3). Din această zonă concentrația amoniacului descrește în ambele direcții, către centrul și către periferia particulei. Maximul conținutului de amoniac în reziduul rămas după extracția a treia sugerează următoarele trepte de agregare și creștere a particulei: nucleația bicarbonatului de sodiu și aglomerarea nucleelor critice [1], creșterea particulelor la grade medii de carbonatare, cînd particulele se acoperă cu un strat bogat în soluție solidă sau amestec bicarbonat-carbamat, și creșterea particulelor la grade înalte de carbonatare, cînd bicarbonatul depus la suprafața în creștere înglobează cantități reduse de amoniac.

În sprijinul mecanismului expus vin rezultatele seriilor experimentale III și IV. Evacuarea particulelor solide la grade de carbonatare 116 și respectiv 133%, determină creșterea puternică a conținutului de amoniac în reziduurile rămase după cele trei extracții efectuate. Scăderea continuă a conținutului de amoniac de la periferia la centrul particulelor, precum și concentrațiile mai mici prezente în probele seriei IV atestă formarea soluțiilor solide sau a amestecurilor bogate în carbamat de sodiu la grade de carbonatare 110—120%.

Îmbogățirea fazei solide în carbamat de sodiu poate fi atribuită modificării produselor de solubilitate a componenților sistemului. Astfel, la un anume grad de carbonatare, în condițiile hidrolizei lente a ionului $NH_2CO_2^-$ precipită carbamatul de sodiu, deoarece are produsul de solubilitate mai mic decît cel al bicarbonatului. De asemenea, sărurile duble bicarbonat—carbamat de amoniu sau sodiu semnalate de Deutsch și Mac Mullin [6], sau, formarea soluțiilor solide pot fi cauza îmbogățirii fazei solide în amoniac. În ambele cazuri, efectul devine mai ușor de sesizat la temperatură joasă. În scopul evidențierii efectului temperaturii asupra conținutului de amoniac în bicarbonatul de sodiu, seriile V—IX au fost efectuate în condiții controlate de temperatură. În toate experimentele bicarbonatul de sodiu a fost precipitat din soluții cu grade de carbonatare mai mari decît gradul critic la care are loc nucleația omogenă, adică din soluțiile ce urmau a fi carbonatate s-a îndepărtat bicarbonatul precipitat inițial la carbonatarea între gradele de carbonatare 0 și 111%.

Seriile V și VI analizate pe trei fracțiuni granulometrice confirmă îmbogățirea fazei solide în carbamat de amoniu la grade de carbonatare medii. Din tabelul 2 se observă că fracțiunile mai mari sînt mai bogate în amoniac, iar concentrația amoniacului scade de la periferie spre centrul particulei. Totuși la 30°C, înglobarea carbamatului are loc la grade de carbonatare mai mari de 120%. La grade de carbonatare mai mari de 160% faza solidă conține cantități mici de amoniac (mai mici decît bicarbonatul industrial) chiar dacă este precipitată la 30°C (seria VII).

Rezultatele seriilor experimentale VIII și IX demonstrează că înglobarea carbamatului de sodiu în bicarbonatul de sodiu este efectul hidrolizei incomplete a ionului $NH_2CO_2^-$ la grade medii de carbonatare și al suprasaturării fazei lichide în carbamat de sodiu. Ridicînd temperatura în cursul carbonatării suspensiilor între grade de carbonatare 111—150 și 111—163 la 45 respectiv 60°C, se obține o fază solidă relativ pură, cu conținut minim de amoniac (mult mai mic decît în bicarbonatul industrial). Efectul se datorește exclusiv activării termice și extinderii timpului afectat procesului de hidroliză a carbamatului.

Este puțin probabil ca în coloana de carbonatare industrială, controlul hidrolizei carbamatului să poată fi realizat numai pe cale termică, datorită restricțiilor impuse de transferul termic. Cunoscînd sensibilitatea vitezei de hidroliză față de variațiile de *p*H, introducerea unor mici cantități de hidroxid de sodiu în zona gradelor de carbonatare 110—130% poate avea același efect ca ridicarea temperaturii. În acest caz, oricare din regimurile de răcire ale coloanei industriale, sugerate în lucrările [3, 4], poate fi aplicat industrial.

Concluzii

1. Identificarea carbamatului de sodiu ca formă de înglobare a amoniacului în bicarbonatul de sodiu precipitat în coloana de carbonatare din industria sodei a fost efectuată cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu.

2. A fost evidențiat mecanismul de înglobare a carbamatului de sodiu, stabilindu-se, că în condițiile realizării procesului industrial, conținutul maxim de amoniac în bicarbonatul de sodiu se găsește în probele extrase la un grad de carbonatare de 110—120%.

3. Au fost sugerate ca mijloace de evitare a creșterii conținutului de carbamat de sodiu, și de aici a posibilității de control a dimensiunii cristalelor la bicarbonat de sodiu, ridicarea temperaturii în zona gradelor de carbonatare 110—150% sau alcalinizarea cu hidroxid de sodiu a suspensiilor cu acest grad de carbonatare.

Bibliografie

1. FILIPESCU L., Tehnologia produselor sodice și clorosodice, I. Sodă calcinată și produși secundari, București, Ed. Tehnică, 1983.
2. FILIPESCU L., DANEȘ, FL., PINCOVSCHI, E., FILIPESCU, M., Industrial Crystallization '78 (Ed. E. J. de Jong, S. J. Jancic), Amsterdam, North Holland, 1979.
3. FILIPESCU, L., DANEȘ, FL., SZANTO, M., MUNTEANU, M., Rev. Chim., **33**, 1982, p. 840.
4. FILIPESCU, L., SZANTO, M., FILIPESCU, M., Cryst. Res. Technol. **16**, 1981, p. 579.
5. MITKIEVICH, E. M., Zhur. Prikl. Khim. **31**, 1958, p. 338.
6. NOVAK, A., SAUMAGNE, P., BOK, D. C., J. Chim. Phys, **60**, 1963, 1385.
7. ADAMS J. M., SMALL, R. W. H., Acta Crystallogr. B 29, 1973, p. 2317.
8. DENTSCH. Z. G., MAC. MULLIN, R. B. în Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, **10**, p. 820, Longmans, New York, 1950.

Intrat în redacție: 9.III.1983

recenzii

D. CEAUȘESCU: **Chimie modernă accesibilă tuturor**, Ed. Tehnică, București, 1982, 203 pag.

În colecția „Știință și tehnică pentru toți" seria Tehnică a apărut „Chimia modernă accesibilă tuturor", o lucrare de sinteză, în care sînt corelate, într-o formă unitară și consecventă, unele aspecte importante din chimie. Lucrarea este compusă din două părți: „Noțiuni de chimie generală" și „Trecere în revistă a chimiei descriptive".

În prima parte, sînt cuprinse majoritatea aspectelor teoretice ale chimiei, în lumina noilor descoperiri și conform ultimelor teorii. Pornind de la noțiunile cele mai elementare de materie, substanță, particule constituente ale materiei, lucrarea tratează, în mod gradat, într-o desfășurare logică, cunoștințele de chimie.

Astfel, se prezintă legile de bază ale chimiei, structura atomului și a moleculelor, stările de agregare ale materiei, reacții și tipuri reprezentative de reacții chimice, cinetica și termodinamica chimică, electrochimie.

În a doua parte a lucrării, se tratează, concentrat și sistematic, chimia anorganică descriptivă și cîteva noțiuni principale de chimie organică. Pornind de la configurația electronică a atomilor se explică în mod deductiv structura și proprietățile elementelor și ale diferitelor clase de substanțe compuse.

Ultimul capitol al lucrării conține o privire sumară asupra proprietăților și metodelor de obținere a hidrocarburilor și a compușilor organici cu grupări funcționale.

Lucrarea, adresată unui cerc larg de cititori, care doresc să-și completeze cunoștințele în domeniul chimiei, se distinge prin forma simplă, accesibilă de prezentare a noțiunilor.

ELISABETA MARCU

VALERIA SUĂRĂȘANU
GHEORGHE PANAITESCU
ION DUMITRU

Modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse.

Performanțele unor relații deduse din model în corelarea datelor de echilibru lichid—vapori*

C.Z: 541.123.2.001.57

Relațiile deduse din modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse (Gothard. 1980) pentru variația excesului de energie liberă Gibbs în funcție de compoziția amestecurilor binare și multicomponente au fost examinate din punctul de vedere al performanțelor de corelare și de calcul al echilibrelor lichid—vapori, comparativ cu ecuația Wilson (1964), folosind tehnica de calcul bazată pe principiul verosimilității maxime (maximum liketihood). Rezultatele obținute confirmă concluziile studiilor anterioare asupra noului model, efectuate prin minimizarea unor funcții obiectiv, și arată că ecuațiile deduse din modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse duc la abateri semnificativ mai mici în corelarea datelor de echilibru lichid — vapori decît ecuația Wilson, considerată pînă în prezent ca fiind cea mai bună ecuație în acest domeniu.

The correlations obtained from the equilibrium model of the interactions in restrained molecular systems (Gothard 1980) for the variation of the free Gibbs excess energy of the binary and multicomponent mixtures were investigated concerning to the performances of correlation and calculus of the liquid-vapour equilibria in comparison with the Wilson equation (1964) by using the calculus technique based on the maximum likelihood principle. The results obtained are in agree the conclusions of the previous studies on the new model performed by minimizing some objective functions and show that the equations obtained from the interaction equilibrium model in restrained molecular systems lead to significantly smaller deviations in the correlation of the liquid-vapour equilibrium data than does the Wilson equation, considered the best in the field, so far.

Соотношения, выведенные для модели равновесия взаимодействий в ограниченных молекулярных системах (Готхард, 1981) для вариации избытка свободной энергии Гиббс в зависимости от состава бинарных и многокомпонентных смесей экзаминировались с точки зрения пригодности для коррелирования и расчета равновесий жидкость-пар в сопоставлении с уравнением Вильсона (1964), применяя метод расчета, основанный на принципе максимальной вероятности (тахимум (maximum likelihood). Полученные результаты подтверждают предыдущие заключения о новой модели, выведенные путем минимизации функций объекстив и показывают, что уравнения, выведенные из модели равновесия взаимодействий в ограниченных молекулярных системах приводят к значительно меньшим отклонениям при коррелировании данных по равновесию жидкость-пар по сравнению с уравнением Вильсона, которое до сих пор считается самым лучшим.

Modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse [4, 5, 6] a fost folosit pentru deducerea unor relații care descriu variația excesului de energie liberă Gibbs în funcție de compoziția amestecurilor binare și multicomponente [6—8], relații folosite, la rîndul lor, cu rezultate remarcabile în corelarea datelor de echilibru lichid-vapori pentru o mare varietate de sisteme [1, 9, 12, 16]. În cazul sistemelor formate din componenți miscibili, modelul conduce la relația:

$$g^e/RT = \frac{1}{4} \cdot \ln \frac{n(n-1)}{2} \qquad (1)$$

* Comunicare prezentată la sesiunea științifică a cadrelor didactice a Institutului Politehnic — București, oct. 1982.

Ing. VALERIA SUĂRĂȘANU, ing. GHEORGHE PANAITESCU, și ing. ION DUMITRU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării-Ploiești.

unde:

$$\frac{2}{n} = \frac{x_1}{x_1 + (n_2 - 1)x_2} + \frac{x_2}{x_2 + (n_1 - 1)x_1} \quad (2)$$

Valorile parametrilor n_1 și n_2 se obțin prin corelarea valorilor excesului de energie liberă Gibbs calculate din date de echilibru lichid — vapori, respectiv din coeficienții de activitate la care se pot reduce aceste date, prin relația:

$$(g^e/RT)_{\text{exp}} = \sum x_i \cdot \ln \gamma_i \quad (3)$$

unde γ_i reprezintă coeficienții de activitate calculați din compoziția fazelor, presiune și temperatură [3]. Folosind pentru estimarea valorilor parametrilor minimizarea funcției obiectiv:

$$Q_g = \sum_i \left((g^e/RT)_{\text{exp}} - (g^e/RT)_{\text{calc}}\right)^2 \quad (4)$$

în cazul unui număr de 127 de sisteme binare (433 de seturi de date cu un total de 6 531 date experimentale), relațiile (1) + (2) au condus la o abatere medie pătratică de 0,011 a excesului de energie liberă nedimensională Gibbs. Pornind de la aceleași date experimentale și folosind aceeași tehnică de calcul, aplicarea ecuației date de W i l s o n, pentru sisteme binare [17]:

$$g^e/RT = -x_1 \cdot \ln(x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2) - x_2 \cdot \ln(x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1) \quad (5)$$

cu parametrii care depind de temperatură:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (6)$$

s-a obținut o abatere medie pătratică de 0,018 [6, 8].

Întrucît unimodalitatea unor funcții obiectiv de forma (4) nu poate fi întotdeauna garantată [10], în determinarea parametrilor respectivi apare posibilitatea opririi căutării la valori corespunzătoare unor minime locale, diferite de minimul absolut urmărit. De aceea, pentru analizarea performanțelor ecuațiilor (1), (2) în corelarea echilibrelor lichid-vapori, comparativ cu performanțele ecuației Wilson (5), s-a apelat la metoda bazată pe principiul verosimilității maxime, care exclude influența neunimodalității determinării parametrilor în aprecierea performanțelor de corelare a ecuațiilor analizate [14].

Aplicată în cazul datelor de echilibru lichid—vapori, metoda constă în minimizarea funcției:

$$S = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\sigma_2^2 \cdot E_1^2 - 2 \cdot \text{cov} \cdot E_1 \cdot E_2 + \sigma_1^2 \cdot E_2^2}{\sigma_1^2 \cdot \sigma_2^2 - \text{cov}^2} \right)_i \quad (7)$$

cu indicele i asociat experimentului de ordinul i. În această relație:

$$E_1 = P \cdot y_1 \cdot \varphi_1 - x_1 \cdot \gamma_1 \cdot \psi_1 \cdot P_1^s \quad (8)$$

$$E_2 = P \cdot y_2 \cdot \varphi_2 - x_2 \cdot \gamma_2 \cdot \psi_2 \cdot P_2^s \quad (9)$$

reprezintă funcții de eroare care se calculează din datele experimentale $P-T-x-y$. În relațiile (8) și (9):

$$\varphi_i = \exp \frac{P}{RT}\left(B_{ii} + y_j^2 \cdot \Delta_{ij}\right) \quad (10)$$

$$\psi_i = \exp \frac{B_{ii} \cdot P_1^s + v_i^s\left(P - P_i^s\right)}{RT} \quad (11)$$

$$\Delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (12)$$

În relația (7):

$$\sigma_1^2 = \sigma_P^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial P}\right)^2 + \sigma_T^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial T}\right)^2 + \sigma_x^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial x}\right)^2 + \sigma_y^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial y}\right)^2 \quad (13)$$

$$\sigma_2^2 = \sigma_P^2\left(\frac{\partial E_2}{\partial P}\right)^2 + \sigma_T^2\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right)^2 + \sigma_x^2\left(\frac{\partial E_2}{\partial x}\right)^2 + \sigma_y^2\left(\frac{\partial E_2}{\partial y}\right)^2 \quad (14)$$

$$\text{cov} = \sigma_P^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial P}\right)\left(\frac{\partial E_2}{\partial P}\right) + \sigma_T^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial E_2}{\partial T}\right) + \sigma_z^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial E_2}{\partial x}\right) + \sigma_y^2\left(\frac{\partial E_1}{\partial y}\right)\left(\frac{\partial E_2}{\partial y}\right) \quad (15)$$

σ_P^2, σ_T^2, σ_x^2, σ_y^2 fiind dispersiile măsurătorilor de presiune, temperatură și concentrație în faza lichidă, respectiv faza vapori. Volumele molare ortobare care intervin în ecuația (15) au fost calculate folosind ecuația Rackett cu doi parametri:

$$v_i^s = v_{i,\text{ref}} \cdot z_{ci}^{(1-T_{ri})^{X_i}} \quad (16)$$

unde:

$$z_{ci} = 0{,}29056 - 0{,}08775 \cdot \omega_i \quad (17)$$

Pentru calculul presiunilor de saturație s-a folosit ecuația Antoine:

$$\lg P_i^s = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \quad (18)$$

Coeficienții viriali de ordinul doi au fost calculați folosind corelația Pitzer—Curl în forma generalizată de T s o n o p o u l o s [15]:

$$\frac{B_{ii} \cdot P_{ci}}{R \cdot T_{ci}} = f_{Tr}^{(0)} + \omega_i \cdot f_{Tr}^{(1)} + f_{Tr}^{(2)} \quad (19)$$

unde:

$$f_{Tr}^{(0)} = 0{,}1445 - \frac{0{,}33}{T_r} - \frac{0{,}1385}{T_r^2} - \frac{0{,}0121}{T_r^8} - \frac{0{,}000607}{T_r^8} \quad (20)$$

$$f_{Tr}^{(1)} = 0{,}0637 + \frac{0{,}331}{T_r^2} - \frac{0{,}423}{T_r^3} - \frac{0{,}008}{T_r^8} \quad (21)$$

$$f_{Tr}^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (22)$$

Tabelul 1

CONSTANTE UTILIZATE ÎN CALCUL

Componentul	P_c, Ata.	Parametrii critici		Factorul acentric	Constante în ecuația Antoine			Constante în ecuații Rackett	
		T_c K	V_c, ml/mol		A	B	C	V_r	X
								ml/mol	
Etanol	62,96	516,26	116,3	0,632	8,24169	1652,6	230	213,9	0,28571
Apă	218,3	647,0	58,8	0,344	7,96681	1688,21	228	55,8	0,28571
Cloroform	52,29	544,16	229,6	0,17	6,9032	1163,0	227	226,16	0 28571
Acetat de etil	38,0	523,26	286,33	0,373	7,30588	1357,7	230	288,27	0,27650
Acetonă	60,0	510,66	240,0	0,393	7,1903	1233,4	230	213,63	0,28571
Metiletilcetonă	42,3	535,65	267,0	0,342	6,9742	1209,6	216	260,64	0,2898
Toluen	40,0	593,96	316,28	0,241	6,953	1343,94	219,38	309,16	0,30205
n-Heptan	27,01	540,16	426,04	0,35	6,9024	1268,12	216,9	438,34	0,26608
Metanol	78,63	513,16	113,0	0,574	8,02699	1573,25	240,0	123,29	0,28571
Acetonitril	47,7	480,75	170,0	0,944	7,12257	1315,2	230,0	174,96	0,28571
Benzen	48,6	562,61	256,51	0,211	6,90565	1211,03	220,79	350,21	0,31055
n-Hexan	29,92	507,86	368,04	0,298	6,87776	1171,53	224,37	372,7	0,27705
n-Pentan	33,31	469,77	311,02	0,252	6,85221	1064,63	232,0	311,8	0,2745

Constantele a și b din relația (22) au fost determinate prin corelarea coeficienților viriali de ordinul doi din colecție D y m o n d—S m i t h [2], alegîndu-se valorile corespunzătoare setului de date experimentale care au dat abaterile cele mai mici față de ecuația (18). Coeficienții viriali de interacțiune B_{ij} au fost estimați folosind regulile de amestecare [11]:

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} \cdot (1 - k_{ij}) \tag{23}$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2 \tag{24}$$

$$P_{cij} = 4 \cdot T_{cij} \cdot \frac{(P_{ci} \cdot v_{ci}/T_{ci}) + (P_{cj} \cdot v_{cj}/T_{cj})}{\left(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3}\right)^3} \tag{25}$$

Valorile constantelor utilizate în calcule sînt reproduse în tabelul 1. Rezultatele corelării datelor experimentale selectate în scopul urmărit în acestă lucrare sînt prezentate în tabelul 2. Pentru ca rezultatele corelărilor efectuate să fie comparabile, s-au folosit în toate cazurile aceleași abateri medii pătratice ale măsurătorilor, și anume $\sigma_P = 0{,}0004$ ata, $\sigma_T = 0{,}1$ K, $\sigma_x = \sigma_y = 0{,}005$ fracții molare. În tabelul 2 se dau valorile criteriului (7), numărul datelor experimentale N_k publicate în lucrările citate în bibliografia la tabelul 2 și mesajul inclus în tipărirea rezultatelor corelării, care indică în ce măsură modelele utilizate pot fi sau nu considerate ca reprezentative pentru setul de date respectiv și pentru abaterile măsurătorilor incluse în calcule [10]. Programul aplicat stabilește în spațiul parametrilor estimați o elipsă corespunzătoare nivelului de încredere de 95%. Se calculează semiaxele elipsei și unghiul semiaxei mari cu direcția $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$, în cazul ecuației Wilson (5) și cu direcția n_1, în cazul ecuației (1), (2). Dacă abaterile datelor experimentale față de modelul considerat sînt semnificative în raport cu elipsele de încredere similare, programul tipărește mesajul „model nereprezentativ", mesaj consemnat în tabelul 2 prin litera N, în celelalte cazuri fiind înscrisă litera R (reprezentativ).

Concluzii

1. Pentru 40 din cele 54 de sisteme de date experimentale folosite în această analiză, ecuațiile (1) și (2) conduc la valori ale funcției obiectiv S mai mici decît valorile care se obțin folosind la corelarea datelor experimentale ecuația Wilson (5), ecuație considerată pînă în prezent ca avînd performanțele cele mai bune în corelarea datelor de echilibru lichid-vapori pentru sisteme formate din componenți miscibili. Media ponderată a criteriului $\overline{S} = \sum_k N_k \cdot S_k / \sum_k N_k$ este de 209, în cazul folosirii ecuației Wilson, și de 202, în cazul folosirii ecuației (1), (2),confirmînd și pe această cale performanțele superioare ale noului model față de modelul Wilson, în concordanță cu rezultatele unor studii anterioare [1, 6—9, 12] bazate pe corelarea datelor de echilibru lichid—vapori prin minimizarea funcției obiectiv (4). Trebuie remarcat faptul că acest rezultat a fost obținut fără a folosi parametrii n_i în noul model ca funcții de temperatură, în comparație cu ecuația Wilson (5), în care parametrii (6) includ o funcție de temperatură. Este de așteptat ca includerea unei funcții de temperatură și în parametrii n_i să ducă în cazul noului model la o concordanță și mai bună cu datele experimentale izobare, așa cum sînt majoritatea datelor folosite în această analiză.

2. Pentru majoritatea sistemelor de date experimentale ambele modele comparate au fost găsite nereprezentative, indicînd probabil luarea în considerare a unor dispersii prea mari față de cele efective din lucrările experimentale citate. Pentru evaluarea cantitativă a diferențelor dintre performanțele modelelor comparate sînt în curs selectarea și apli-

Tabelul 2

SINTEZA REZULTATELOR CORELĂRII DATELOR EXPERIMENTALE DIN LITERATURĂ

Nr.	Sistemul	Nr. date	k_{ij}	$\lambda_{12}-\lambda_{11}$, cal/mol	$\lambda_{21}-\lambda_{22}$, cal/mol	Criteriul S	Model	n_1	n_2	Criteriul S	Model	Sursa datelor
1	Acetonitril-apă	8	0,03	445,3	1484,3	363	N	4,29	4,41	228	N	[18]
2	*n*-Hexan-tetraclorură de carbon	28	0,01	22,4	146,8	139	N	2,25	2,06	134,6	N	[19]
3	Etanol-benzen	5	0,03	1198	286	152,3	R	3,21	4,04	83,8	R	[20]
4	Etanol-ciclohexan	30	0,02	2098	414	147	R	5,90	5,33	227	N	[21]
5	Cloroform-metanol	22	0,03	−259	1728	239	N	4,22	2,84	232	N	[22]
6	Metanol-benzen	17	0,03	1696	442	420	N	4,34	4,45	234	N	[23]
7	Acetonă-cloroform	11	0,03	141	−351	645	N	1,37	2,60	174	N	[24]
8	Acetonă-cloroform	13	0,04	−1596	1218	241	N	1,26	1,03	222	N	[25]
9	Acetonă-apă	9	0,03	713	1405	348	N	3,59	4,47	196	N	[26]
10	Metanol-toluen	14	0,03	1423	744	122	N	5,05	3,48	829	N	[27]
11	Metanol-toluen	10	0,03	1342	1123	371	N	2,56	2,47	81,3	N	[28]
12	Metiletilcetonă-heptan	16	0,03	781	173	64,4	R	3,11	2,99	93,1	R	[29]
13	*n*-Hexan-etanol	18	0,03	281	1893	137	N	5,26	3,82	213	N	[30]
14	*n*-Hexan-toluen	12	0,03	105,6	207,1	14	R	2,32	2,28	15,5	R	[31]
15	Etanol-apă	11	0,03	470,4	1003,3	599	N	2,44	4,40	754	N	[32]
16	Acetonă-*n*-hexan	9	0,03	937	379	25,2	R	3,74	3,46	12,6	R	[33]
17	1-Hexenă-etanol	16	0,03	785,4	1016	23,9	N	3,70	4,46	23,9	N	[34]
18	Tetraclorură de carbon -etanol	15	0,03	77	2153	31,4	N	5,06	3,09	18,4	N	[35]
19	Cloroform-*n*-hexan	9	0,03	206,5	218,5	34,7	R	3,03	1,92	10,2	R	[36]
20	Benzen-acetonitril	5	0,03	−228,3	967,3	24,4	R	3,06	2,47	13,1	R	[37]
21	Acetat de etil-etanol	14	0,03	260	486,2	16,6	R	2,60	2,43	2,7	R	[56]
22	*n*-Hexan-benzen	12	0,03	155,4	170,3	105,1	N	1,97	2,72	88	N	[38]
23	Toluen-*n*-octan	22	0,03	−846,5	621,4	25,8	R	2,51	1,14	16,3	R	[39]
24	Metanol-apă	16	0,05	383	703	120	N	9,19	3,30	27,9	R	[26]
25	*n*-Hexan-benzen	17	0,02	83,7	290,3	432	N	2,43	2,42	375	N	[40]
26	Etanol-apă	15	0,05	−42,1	1257,8	359	N	3,23	3,37	309	N	[41]
27	Acetat de etil-ciclohexan	16	0,03	581,6	184,9	28,6	R	2,689	3,085	21,1	R	[42]
28	*n*-Hexan-benzen $P = 0{,}39$ ata.	15	0,03	55,6	294,3	91,4	N	2,264	2,511	73,9	R	[43]
29	*n*-Hexan-benzen $P = 0{,}53$ ata.	14	0,03	15,8	393	78,4	R	2,461	2,435	73,9	R	[43]
30	*n*-Hexan-benzen $P = 0{,}26$ ata	17	0,03	42,4	316	99,3	R	2,536	2,495	88,8	R	[43]
31	Acetat de etil-etanol	11	0,03	183,2	446	37,4	R	2,846	2,755	24,4	R	[44]
32	Acetonă-etanol	9	0,03	27,4	413,5	2067	N	2,793	2,204	2118	N	[45]
33	Acetat de etil-cloroform	9	0,03	−127	−393	9,42	R	1,411	1,616	34,2	R	[25]
34	Benzen-*n*-octan	8	0,03	155	161	14,6	R	2,791	1,764	16,4	R	[46]
35	Benzen-toluen	3	0,03	55,8	−42,4	1,7	R	1,974	2,044	1,8	R	[47]
36	Benzen-toluen	14	0,00	76,8	−56,1	402	N	1,881	2,174	402	N	[48]
37	Acetat de etil-benzen	16	0,03	−69,3	−4,5	51	N	1,910	1,941	51	N	[42]
38	*n*-Pentan-*n*-hexan	10	0,00	64,1	−11,4	99	N	2,17	1,95	97	N	[49]
39	*n*-Hexan-toluen	25	0,03	42,2	232	86	R	2,27	2,26	86	R	[50]
40	*n*-Heptan-toluen	17	0,03	114,1	156,6	95	R	2,18	2,26	138	N	[51]
41	Acetonitril-apă	10	0,03	227	1437	594	N	2,60	2,43	452	N	[18]
42	*n*-Heptan-toluen	13	0,03	67,8	307	62,9	R	2,17	2,31	77,7	R	[29]
43	Acetat de etil-etanol	15	0,03	275	419	21	R	2,60	2,82	7,5	R	[56]

Tabelul 2 (continuare)

44	Acetonă-metiletilcetonă	11	0,03	364	−263	126,4	N	1,48	3,53	88	N	[56]
45	Cloroform-benzen	19	0,03	89,0	−172,7	188,9	N	1,689	2,222	171,2	N	[52]
46	Etanol-benzen	17	0,03	−1202	342	534	N	3,39	4,00	308	N	[53]
47	*n*-Heptan-toluen	9	0,03	29,8	221,3	44,3	R	2,26	2,17	30	R	[54]
48	*n*-Heptan-toluen	13	0,03	−5,7	244	72,5	R	2,14	2,29	78,7	R	[56]
49	Metanol-*n*-hexan	26	0,03	3015	606	613	N	5,27	6,23	963	N	[56]
50	Formaldehidă-apă 353K	12	0,05	383	704	120	N	9,19	3,30	27,9	R	[56]
51	Formaldehidă-apă 313K	10	0,05	363	3611	261	N	12,65	3,44	50	N	[56]
52	Metanol-apă	15	0,03	−469	952	200	N	2,80	2,284	69	N	[34]
53	Metil-etil-cetonă-toluen	23	0,02	184	59,3	26,2	R	2,204	2,271	15,8	R	[29]
54	Tetraclorură de carbon-benzen	8	0,01	118	−214	701	N	1,300	3,599	656	N	[55]

carea unui criteriu statistic şi continuarea analizei folosind funcţii de temperatură similare în ambele modele. În analiza de faţă au fost folosite integral datele experimentale din sursele citate, din acelaşi motiv pentru care calculele au fost efectuate folosind în toate cazurile aceleaşi dispersii, şi anume de a nu influenţa rezultatele analizei prin adaptarea valorilor acestora la calitatea datelor experimentale. După cum se poate observa din datele prezentate în tabelul 2, unele serii de date experimentale (nr. 13, 32, 41 etc.) sînt afectate de erori mari, dar valoarea mare a criteriului S se datoreşte în multe cazuri şi erorilor care afectează un număr mic de date din setul în cauză. Rezultatele obţinute în analiza de faţă indică necesitatea efectuării evaluării cantitative a diferenţelor dintre performanţele modelelor comparate după eliminarea datelor care fac ca ambele modele să fie nereprezentative şi după alegerea unor dispersii adecvate fiecărui set de date experimentale luate în considerare în analiză. Rezultatele încercărilor efectuate în aceste condiţii pentru evaluarea comparativă a performanţelor celor două modele nu au fost incluse în această lucrare, întrucît procedura de selectare a datelor individuale şi de alegere a valorilor dispersiilor, ţinînd seamă de indicaţiile din lucrările experimentale citate sau de alte criterii, accesibile în prezent, par să diminueze caracterul de generalitate a concluziilor acestei lucrări şi necesită verificări pe un număr mult mai mare de date experimentale.

Notaţii

A, B, C, — constante în ecuaţia Antoine (18)
a, b — parametrii în ecuaţia Tsonopoulos (22)
cov — covarianţă definitivă de relaţia (15)
E — funcţie de abatere definită prin relaţiile (8) şi şi (9)
g — energie liberă Gibbs, J/mol
k — constanta de interacţiune în relaţia (23)
N — numărul experienţelor
n — parametru în ecuaţia (1), (2)
P — presiunea (Torr)
Q — funcţie obiectiv definită prin relaţia (4)
R — constanta gazelor, J/mol·K
S — funcţie definită prin relaţia (7)
T — temperatura absolută, K
t — temperatura, °C
v — volume molare, ml/mol
x — concentraţia componenţilor în faza lichidă, fracţii mol
y — concentraţia componenţilor în faza vapori, fracţii mol.
z — factorul de compresibilitate

Indici

calc — mărimi calculate
c — mărimi critice
e — mărimi de exces
exp — mărimi experimentale
r — mărimi reduse
i, j, 1, 2 — indici asociaţi componenţilor
s — mărimi la saturaţie

Litere greceşti

γ — coeficienţi de activitate
Δ — funcţie de coeficienţi virial definită prin relaţia (12)
Λ — parametri în ecuaţia Wilson (5)
$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ — diferenţe de energii de interacţiune în parametru (6)
φ — coeficientul de fugacitate în faza vapori definită prin relaţia (10)
ψ — factorul de corecţie al fugacităţii în faza lichidă definită prin relaţia (13)
σ — variante definite prin relaţiile (13) şi (14)
ω — factorul acentric.

Bibliografie

1. ATUDOREI, A., BIŢĂ, M., CHIROŞCĂ, P., COBAN, M., DRĂGOI, V., ENE, G., PÎNZARIU, F., PREDAN, M., RĂDOIU, M., STOICESCU, B. Echilibrul lichid-vapori metanol-toluen. Influenţa erorilor experimentale asupra rezultatelor corelării datelor de echilibru. Sesiunea ştiinţifică a cercurilor studenţeşti, Institutul Politehnic-Bucureşti, 1982.
2. DYMOND, J. H., SMITH, E. B.: The Virial Coefficients of Gases, Clarendon, Oxford, 1969.
3. GOTHARD, F. A. Echilibre lichid-vapori. I. Baze teoretice şi metode de calcul. Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1975.
4. GOTHARD, F. A., Zur chemischen Thermodynamik in der Entwicklung von Trennverfahren durch Destillation. Rektifikation und Flüssig-Flüssig Extraktion. Al 10-lea Seminar internaţional de termodinamică a Societăţii chimiştilor din R. D. Germană, Meura, 1979.
5. GOTHARD, F. A., Ind. Eng. Chem. Fundamentals **20**, nr. 3, 1981, p. 330.
6. GOTHARD, F. A., Correlations Derived from a Model of the Equilibrium of Interaction Energies in Molecular Systems of Nearest Neighbours. A 6-a Conferinţă internaţională de termodinamică, Merseburg, 26—29 aug., 1980.
7. GOTHARD, F. A., Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1983 (sub tipar)
8. GOTHARD, F. A., MARCHIDAN, D. I., DUMITRU, I., New Equation for Gibbs Excess Energy, A 5-a Conferinţă internaţională de calorimetrie, Praga, 1982.
9. PALIBRODA, N., SAVOŞ, M., CHIRTOC, I., MUNTEANU, G., BRENMANN, A. şi GOTHARD, F. A. Echilibre lichid-vapori în sisteme binare formate din alcool alilic, alcool *n*-propilic etilbenzen, glicidol, metilfenilcarbinol şi acetofenonă. Al 2-lea Congres de chimie, Bucureşti, 1981.

10. PANAITESCU, GH. Limita de încredere pentru parametrii utilizați în relațiile de echilibru. A 7-a masă rotundă „Echilibre lichid-vapori", Ploiești, 1982. Rev. Chim. **33**, nr. 12, 1983, p. 1110.
11. PRAUSNITZ, J. M., ECKERT, C. A., ORYE, V. R., CONNELL, J. P. O.: Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria, Prentice Hall, Englewood Cliffs N. J., 1968.
12. SĂVESCU, V., MOCIOACĂ, G., LEVIN, E., BUDOIU, S., DUȚESCU, I., BĂNICERU, I., DOCA, I., SCHENKER, W., GOTHARD, F. A. Echilibrul lichid-vapori în sisteme multicomponente formate din acetaldehidă, etanol, acetat de etil, acid acetic și dietilacetal. Al 2-lea Congres de chimie, București, 1981.
13. SUĂRĂȘANU, V., GOTHARD, F. A. Energii de interacțiune efective și utilizarea lor în calculul echilibrelor lichid-vapori. Al 2-lea Congres de chimie, București. 1981.
14. SUTTON, T. L., MCGREGOR, J. F., Canad. J. Chem. Eng., **55**, 1977, p. 602.
15. TSONOPOULOS, C., A.I. Ch. E. J., **20**, 1974, p. 263.
16. VÎLCU, R., LANGSHAW BOUTET DE BARAZZA, V., GOTHARD, F. A. Echilibrul interacțiunilor intermoleculare în soluții formate din nitrili și alți componenți. Al 2-lea Congres de chimie, București, 1981.
17. WILSON, G. M., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 127.
18. OTHMER, D. F., JOSEFOWITZ, J. A. Ind. Eng. Chem. **39**, 1947, p. 1175.
19. RODGER, A. P., HSU, C. C., FURTER, N. F., Chem. Eng. Data **14**, 1969, p. 362.
20. JUAN, K. S., J. Chem. Engng. **8**, 1963, p. 549.
21. DESHPANDE, A. K., Lu, B.C.Y., J. Chem. Eng. Data **8**, nr. 4, 1963, p. 549.
22. NAGATA, I., J. Chem. Data **7**, nr. 3, 1962, p. 367.
23. FRITZWEILER, R., DIETRICH, K. R., Angew, Chem. Chem. Fabrik **4**, 1933, p. 35.
24. REINDERS, W., DeMINJER, C. H., Rec. Trav. Chim. Pays Bas **59**, 1940, p. 369.
25. ONTA, T., ASANO, H., NAGATA, I., Fluid Phase Equil. **4**, 1980, p. 105.
26. OTHMER, D. F., BENENATI, R. F., Ind. Eng. Chem. **37**, 1945, p. 299.
27. BURKE, D. E., WILLIAMS, G. C., PLANCK, C. A., J. Chem. Eng. Data **9**, nr 2, 1964, p. 212.
28. BENEDICT, M., JOHNSON, C. A., SOLOMON, C. A., RUBIN, L. C., Trans Inst. Chem. Engrs. **41**, 1945, p. 371.
29. STEINHAUSER, H. H., WHITE, R. R. Ind. Eng. Chem. **41**, 1949, p. 2912.
30. ISII, N., J. Soc. Chem. Ind. Japan **38**, 1965, p. 659.
31. MYERS, H. S. Ind. Eng. Chem. **48**, 1956, p. 1104.
32. JONES, C. D., SCHOENBORN, E. M., COLBURN, A. P. Ind. Eng. Chem. **35**, 1943, p. 666.
33. GRISWOLD, J., ANDREWS, D., KLEIN, V. A. Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. **39**, 1943, p. 323.
34 ELSHAYAL, T. M., LU, B. C. Y. J. Appl. Chem. **18**, 1968, p. 277.
35. BARKER, J. A., BROWN, I., SMITH, F. Discuss, Faraday Soc. **15**, nr. 9, 1953, p. 142.
36. HOLLÓ, J., EMBER, G., Magyar Tud. Akad. Közl. **8**, 1957, p. 449.
37. THORPE, P. L., Trans. Faraday Soc. **64**, 1966, p. 2273.
38. PRABHU, P. S., van WINKLE, M. J. Chem Eng. Data **8**, nr. 12, 1963, p. 210.
39. YORK, R., HOLMES, R. C. Ind. Eng. Chem. **34**, 1942, p. 345.
40. GOTHARD, F. A., MINEA, I. Rev. Chimie (București) **12**, nr. 8, 1961, p. 489.
41. CAREY, J. S., LEWIS, W. K., Ind. Eng. Chem. **24**, 1932, p. 882.
42. OHTA, T. I., NAGATA, I. J. Chem. Eng. Data **25**, 1981, p. 285.
43. GOTHARD, F. A., MINEA, I. Rev. Chimie (București) **14**, nr. 9, 1963, p. 520.
44. FURNAS, C., LEIGHTON, W. E., Ind. Eng. Chem. **29**, 1937, p. 706.
45. HELLWIG, L. R. Ind. Eng. Chem. **45**, 1953, p. 625.
46. ELLIS, S. R. M. Trans. Inst. Chem. Engrs (London) **50**, 1952, p. 56.
47. KESSELMANN, W. D., HOLLENBAUM, E. G., MYERS, A. L., HUMPERT, A. E., J. Chem. Eng. Data **13**, 1968, p. 34.
48. HEERTJES, P. M. Chem. Proc. Engng. **41**, 1960, p. 385.
49. MISSEN, F. G., J. Canad. Chem. Engng. **41**, nr. 1, 1963, p. 12.
50. SIEG, J. Chem. Ing. Technik, **22**, nr. 15, 1950, p. 522.
51. GOTHARD, F. A. Teza de doctorat, Institutul Politehnic-București, 1968.
52. OGORODNIKOV, S. K., KOGAN, V. B. Zh. Prikl. Him. **34**, 1961, p. 581.
53. DRICKAMER, H. G., BROWN, G. G., WHITE, R. R. Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. **41**, 1945, p. 555.
54. ROSE, A., WILLIAMS, E. T. Ind. Eng. Chem. **47**, 1955, p. 1528.
55. HÖPPER, M., ANTROPOFF, A. Z. Phys. Chem. **152A**, 1931, p. 95.
56. * * * Date preluate din culegerea A. Maczyński și colaboratori: „Thermodynamical Data for Science and Technology, Verified Vapour-Liquid Equilibrium Data" Ed. P.A.N. Warșovia, 1976—1982.

Intrat în redacție: 7.XII.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Mn. Manganese. D. 3. Coordination compounds 3. **Tratatul Gmelin de cnimie anorganică.** Mn. **Mangan. D 3. Compuși coordinativi 3.** Springer Verlag, Berlin, 1982, 341 pag.

Combinațiile complexe ale manganului ocupă, prin fascicula recenzată, un al treilea volum, în seria D. Volumele anterioare, D 1 (1979) și D 2 (1980), au tratat combinațiile coordinative cu liganzi, care conțin oxigen. Volumul D 3 prezintă combinațiile complexe ale liganzilor cu azot (amoniac, amine, hidrazină, heterocicluri), acoperind literatura publicată pînă în anul 1980, inclusiv. Autorii volumului sînt K. Koeber și D. Schneider, de la Institutul Gmelin, din Frankfurt/Main.

Continuînd numerotarea capitolelor din volumele anterioare, volumul recenzat începe cu capitolul 12, „Complecși cu amoniac". Sînt descrise condițiile de formare și existență, în soluție, a ionilor $Mn(NH_3)_n^{2+}$ ($n = 1-6$) și se dau, apoi, detalii despre numeroase combinații complexe, care conțin acest cation, izolate în stare solidă. Datele se referă la preparare, structură, proprietăți fizice și chimice. Au fost sintetizate fluoruri, cloruri, percloraţi, bromuri, ioduri, sulfați și alte săruri ale cationului complex $Mn(NH_3)_6^{2+}$, unele dintre aceste combinații fiind studiate foarte detaliat.

Capitolul 13 este consacrat complecșilor cu amine. S-au izolat complecși cu amine alifatice și aromatice, conținînd mangan divalent, cu variate rapoarte de combinare între metal și amină. Sînt, de asemenea, cunoscuți numeroși complecși cu etilendiamină, fenilendiamină, diaminodifenil, dietilentriamină, trietilentriamină și alte poliamine. Nu întotdeauna structura acestora este binecunoscută, fiind, în general, combinații preparate înainte ca metodele de analiză roentgenografică să fie larg accesibile.

Capitolul 14 tratează complecșii manganului cu hidrazina și derivații acesteia. S-au preparat complecși ca $Mn(N_2H_4)_2F_2$, $Mn(N_2H_4)_2Cl_2$ (cu structură de polimer coordinativ) și alți derivați analogi. În capitolul 15, sînt prezentați complecșii cu hidroxilamină. Capitolul cuprinde doar două pagini. Capitolul 16 tratează combinațiile manganului cu heterocicluri care conțin azot: etilenimină, pirolidinonă, piperidină, piridină și piridine substituite, piridin-N-oxid, chinolină și derivați, 8-hidroxichinolină, 2,2'-bipiridil, terpiridil, ortofenantrolină, caprolactamă, pirazol și derivații săi (de exemplu piramidon și antipirină) imidazoli și benzimidazoli, precum și cu alți compuși înrudiți. În mai multe cazuri, structurile complecșilor au fost determinate prin metoda difractometrică, iar studiile spectroscopice au fost folosite, pe scară largă, pentru caracterizarea combinațiilor complexe ale manganului. Multe dintre combinațiile descrise au aplicații analitice.

Interesul pentru compușii coordinativi ai manganului este stimulat și de importanța lor ca modele pentru complecșii analogi, de importanță biologică, ai fierului. Se poate menționa, apoi, faptul că unii complecși ai manganului divalent, cu etilendiamină trietilentetramină și alte poliamine, catalizează descompunerea apei oxigenate și accelerează fotopolimerizarea monomerilor vinilici. Din punct de vedere teoretic, combinațiile manganului sînt interesante, ca exemple de complecși cu spin înalt. De asemenea, au reținut mult atenția cercetătorilor complecșii binucleari (cu punți de oxigen) ai manganului tri- și tetravalent cu liganzi bidentați, ca dipiridilul și ortofenantrolina.

Chimiștii români au adus numeroase contribuții la chimia coordinativă a manganului și lucrările lor sînt citate frecvent în volum. Se întîlnesc des lucrările profesorilor G. Spacu, R. Ripan, C. Macarovici, precum și ale altor autori din țara noastră.

Volumul recenzat prezintă un real interes pentru cercetătorii din domeniul chimiei coordinative și va fi deosebit de util pentru cei preocupați de chimia manganului sau a liganzilor cu azot. Volumul este bogat ilustrat (spectre, structuri moleculare), numeroase date fizice și constante sînt concentrate în tabele, și conține o bibliografie exhaustivă, care constituie o valoroasă sursă documentară.

I. HAIDUC

SAVEL MATACHE
DUMITRU CORDUNEANU
ALEXANDRINA BORDEIANU

Termolabilitatea substanțelor.
II. Determinarea experimentală a indicelui de termolabilitate

C.Z. 541. 12

Lucrarea este o aplicație a rezultatelor cu caracter teoretic, publicate anterior și prezintă datele experimentale obținute de autori, în studiul termolabilității mai multor substanțe de interes industrial. Pe baza ecuațiilor stabilite s-a elaborat un program de calcul pentru determinarea parametrilor cinetici ai procesului de autodegradare termică a produselor termolabile, cu ajutorul căruia s-au prelucrat datele experimentale. Se dau rezultatele obținute la investigarea unor substanțe ca: ε-caprolactama, ortonitroetilbenzenul, paranitroetilbenzenul, trimetilolpropanul, acidul cinamic, fenolul, acidul fumaric, ortodiclorbenzenul, paranitrotoluenul etc. Se prezintă un studiu de evaluare a erorii relative la determinarea, prin metoda propusă, a indicelui de termolabilitate și a principalilor parametri cinetici ai reacțiilor de autodegradare a produselor termolabile. Se dă o aplicație a noii metode elaborate.

An application of the theoretical results, issued in the first note presenting the experimental data obtained in the heat sensitivity study concerning many substances of industrial importance, is described in this work. On the basis of the equations established in the first note, a computation programme for kinetical parameter determination of the heat sensitive material self-degradation process is elaborated by means of which the experimental datar are processed. The results obtained by the investigation of such substances as: ε-caprolactam, o-nitroethylbenzene, p-nitroethylbenzene, trimethylolpropane, cinnamic acid, phenol, fumaric, acid, o-dichlorobenzene, p-nitrotoluene, are given. The study concerning the heat sensitivity index relative error and the kinetical parameters of the heat sensitive material self-degradation processes estimated by the given method is presented. An application of the newly elaborated method is give.

Работа представляет собой применение теоретического характера данных опубликованных в I с целью ознакомления с опытными данными полученными автором при исследовании термической неустойчивости предъявляемых промышленный интерес веществ. На основе установленных в I уравнений была разработана вычислительная программа для определения кинетических параметров процесса термического саморазрушения термически неустойких продуктов с помощью которых перерабатывались опытные результаты. Даются полученные результаты при исследовании таких веществ как: ε-капролактам, ортонитроэтил бензен, паранитроэтилбензол, триметилолпропан, фенилакриловая кислота, фенол, фумаровая кислота, ортодихлорбензол, паранитротолуен и т.д. Излагается исследование оценки относительной ошибки при определении предлогаемым методом указателя термостойкости и главных кинетических параметров реакции саморазрушения термонеустойчивых веществ. Дают инженерное применение нового разработанного метода.

Indicele de termolabilitate, definit în [1] caracterizează cantitativ proprietatea substanțelor de a se autodescompune termic cînd sînt încălzite.

Determinarea valorii indicelui de termolabilitate este deosebit de importantă, atît pentru determinarea condițiilor optime în care substanța poate fi prelucrată tehnologic, cît și pentru găsirea celui mai adecvat echipament destinat realizării operațiilor în care încălzirea este un proces necesar.

Cunoașterea indicelui de termolabilitate permite evaluarea pierderilor de produs în diferite situații de operare tehnologică. De asemenea, ca expresie a unei proprietăți generale a substanțelor, indicele de termolabilitate în funcție de valoare, permite poziționarea oricărui individ chimic, într-o „listă de ordonare", care se va denumi în cele ce urmează „scara de termolabilitate".

Scara de termolabilitate poate facilita elaborarea unor analogii de comportament la prelucrarea tehnologică cu alte substanțe cunoscute, precum și a unor analogii de calcul.

Pentru determinarea indicelui de termolabilitate este necesară determinarea parametrilor cinetici ai procesului de autodegradare termică, în condițiile în care acesta a fost definit în lucrarea [1].

Pentru a se obține date experimentale care să poată fi prelucrate cu ajutorul ecuațiilor și ipotezelor de calcul deduse în lucrarea citată, autorii au folosit un aparat de analiză termică diferențială tip OD — 102

Dr. ing. SAVEL MATACHE, ing. DUMITRU CORDUNEANU, chim. ALEXANDRINA BORDEIANU, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice—Săvinești

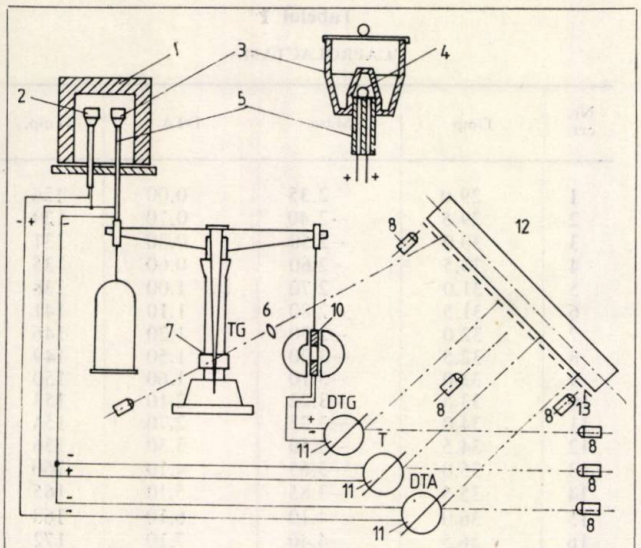


Fig. 1.

1 — cuptor; *2* — reactor pentru material inert; *3* — reactor pentru probă; *4* — termocuplu; *5* — tub de porţelan; *6*—lentilă; *7* — fantă; *8* — lampă; *9* — magnet; *10* — bobină; *11* — galvanometru; *12* — tambur *13* — şablon de liniere

MOM — Budapesta, a cărui schiţă de principiu este prezentată în figura 1.

Experimental s-au investigat un şir de substanţe termolabile de interes industrial cum sînt: ε-caprolactama, ortonitroetilbenzenul, metanitroetilbenzenul, paranitroetilbenzenul, trimetilolpropanul, acidul cinamic, fenolul, acidul fumaric, ortodiclorbenzenul, paranitrotoluenul.

1. Descrierea tehnicii de lucru

Aparatul prezentat în figura 1 se compune din: cuptorul de încălzire *1*, în care sînt introduse microreactoarele cu funcţionare periodică şi încălzire programată *2* şi *3*. Acestea sînt prevăzute cu termocuplele *4*.

Racordurile termocuplelor sînt protejate de tubul de porţelan *5*.

Microreactorul *3* cu substanţa de investigat este „aşezat" prin intermediul unei tije pe unul din braţele balanţei diferenţiale *14*.

Dezechilibrarea balanţei diferenţiale este urmărită cu ajutorul unui dispozitiv compus din magnetul permanent *9*, bobina *10* şi galvanometrul *11*.

Un sistem optic compus din sursa luminoasă *8*, şi lentila *6*, trasează grafic, impresionînd pelicula înfăşurată pe tamburul *12*, următoarele mărimi:

— temperatura în cuptorul de încălzire T;
— variaţia diferenţei de entalpie între reactorul conţinînd substanţa de investigat şi reactorul cu produsul „martor" ATD;
— pierderea de greutate în reactorul de investigat TG;
— viteza pierderii în greutate în reactorul cu produsul de investigat DTG.

În determinările de termolabilitate efectuate s-a utilizat ca variabilă principală măsurată — diferenţa de temperatură între produsul investigat aflat în reactorul de probă şi un material inert de referinţă (γ - Al_2O_3), aflat în reactorul de referinţă.

Pe înregistrările grafice obţinute* se citesc datele necesare calculului indicelui de termolabilitate.

* derivatogramele

Se dă în continuare algoritmul de calcul folosit şi schema logică de calcul cu notaţiile din [1].

2. Algoritm de calcul pentru determinarea indicelui de termolabilitate

1. Din citirile de pe derivatogramă se formează vectorii $\Delta mr = f(\tau)$, mg de pe TG, $\Delta T = f(\tau)$, mm de pe ATD şi $T_s = f(\tau)$, °C de pe curba T.

2. Se calculează:

— viteza de încălzire $v = \frac{dT_s}{dt} \simeq$ const., $\frac{°C}{mm}$

— k_1 — factorul de scală, $\frac{kcal}{mm.\ min.}$

— m_s — masa iniţială de substanţă, mg

— m_r — masa iniţială de inert, mg

— l_{s1}, l_{s2}, l_{sn} — căldurile latente de evaporare a substanţei de studiat la timpii t_1, tn, ... t_n, $\frac{kcal}{kg}$

— C_{s1}, C_{s2} ... C_{sn} — capacitatea calorică a substanţei de studiat în punctele t_1, t_2 ... t_n, $\frac{kcal}{°C}$

— masa moleculară a substanţei M moli

3. Cu ajutorul datelor de la pct. 2) se calculează capacitatea calorică a substanţei în fiecare punct prin regresie polinomială.

$$C_s = f(\tau), \frac{kcal}{°C}$$

şi căldura latentă de evaporare a substanţei de studiat:

$$H_v = f(\tau), \frac{kcal}{kg}$$

4. Se calculează capacitatea calorică a substanţei inerte.

$$C_r = f(\tau), \frac{kcal}{°C}$$

Deoarece în toate cazurile s-a folosit Al_2O_3 se obţine:

$$C_r = \left[22{,}08 + 0{,}008971\ (t + 273) - \frac{522500}{(t + 273)^2} \right] \frac{10^{-6}}{102 \cdot M_r}, \frac{kcal}{°C}$$

5. Se calculează suprafaţa picului ATD real prin integrare numerică:

$$R(\tau) = \int_{\tau_i}^{\tau} \Delta T\ d\ \tau,\ \text{mm.min.}$$

6. Se calculează căldura de evaporare în orice punct curent.

$$E(\tau) = \Delta\ m(\tau)\ \Delta H_v\ (\tau)$$

7. Se calculează căldura datorată picului ATD corectat (pic ATD real + evaporare).

$$S(\tau) = \frac{E(\tau)}{K} + R(\tau)$$

8. Prin derivare numerică se calculează diferenţa de temperatură corectată ΔT_c datorat picului ATD corectat cu căldura de evaporare:

$$\Delta T_c = \frac{S(\tau_1) - S(\tau_2)}{\tau_1 - \tau_2},\ \text{mm}$$

cu condiţia ca $\tau_1 - \tau_2$ să fie foarte mic.

9. Prin integrare numerică se calculează:

$$L(\tau) = \int_{\tau_i}^{\tau} (C_s - C_r)\ \mathrm{d}\ T_s,\ \text{kcal}$$

10. Se trasează curba $\Delta T_c = f(\tau)$ şi se determină τ_a şi τ_f prin intersecţia cu *ATD* şi *ATD* corectat.

11. Se calculează numărul maxim de puncte de regresie:

$$K = \tau_a - \tau_i - 1$$

12. Se calculează căldura datorată reacţiei pînă în punctul τ_a:

$$Q(\tau) = k_1 \cdot S(\tau)$$

$$C(\tau_a) = (\tau_f - \tau_a) / (\tau_f - \tau_i)$$

13. Se calculează variabilele de regresie:

$$X_1(\tau) = \frac{1}{t + 273}$$

$$X_2(\tau) = \ln Q(\tau)$$

$$Y(\tau) = \ln \frac{\mathrm{d}Q(\tau)}{\mathrm{d}\tau}$$

14. Se execută regresia liniară multiplă cu seturile de valori $X_1(\tau)$, $X_2(\tau)$, $Y(\tau)$ şi se obţine:

$$Y(\tau) = b_0 + b_1 x_1(\tau) + b_2 x_2(\tau)$$

15. Se calculează parametrii cinetici de reacţie:

– factor preexponenţial $k_0 = e^{b_0}$

– energia de activare $E = -R \cdot b_1$, $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

– ordinul de reacţie $n = b_2$

16. Se aproximează n cu un număr raţional n'.

17. Se calculează noile variabile de regresie:

$$X'(\tau) = X_1(\tau)$$

$$Y'(\tau) = \mathrm{n}' \cdot X_2(\tau) + Y(\tau)$$

18. Se execută o regresie polinomială şi se găseşte:

$$y'(\tau) = \mathrm{b}_0' + b_1' X(\tau)$$

19. Se redetermină parametrii cinetici de reacţie:

– factorul preexponenţial $k_0' = e^{\mathrm{b}_0'}$

– energia de activare $E' = -R \cdot b_1'$, $\frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

20. Se calculează concentraţia substanţei nereacţionate în punctul τ_a.

$$C(\tau_a) = \left(\frac{\tau_f - \tau_a}{\tau_f - \tau_i} \right)^{\frac{1}{-n+1}}$$

21. Se calculează factorul de proporţionalitate:

$$K_m = \frac{1 - C(\tau_a)}{K_1 S(\tau_a)}$$

22. Se calculează factorul preexponenţial al reacţiei:

$$k_0 = k_0' \cdot k_m^{n+1}$$

Tabelul 1

CAPROLACTAMĂ

Nr. crt.	Timp	Masa	DTA	Temp.
1	29.0	−2.35	0.00	126
2	29.5	−2.40	0.10	129
3	30.0	−2.50	0.30	131
4	30.5	−2.60	0.60	135
5	31.0	−2.70	1.00	138
6	31.5	−2.80	1.10	141
7	32.0	−2.90	1.20	146
8	32.5	−3.00	1.50	149
9	33.0	−3.10	1.60	150
10	33.5	−3.22	2.10	153
11	34.0	−3.25	2.70	154
12	34.5	−3.50	3.30	156
13	35.0	−3.65	4.10	160
14	35.5	−3.85	5.10	165
15	36.0	−4.10	6.10	168
16	36.5	−4.40	7.10	172
17	37.0	−4.80	7.70	174
18	37.5	−5.20	8.70	178
19	38.0	−5.60	9.30	180
20	38.5	−6.00	10.00	183
21	39.0	−6.50	10.30	186
22	39.5	−7.00	11.20	190
23	40.0	−7.50	11.60	194
24	40.5	−8.10	11.70	198
25	41.0	−8.70	11.40	201
26	41.5	−9.35	11.20	204
27	42.0	−10.00	10.90	209
28	42.5	−11.00	10.10	211
29	43.0	−12.00	9.90	214
30	43.5	−13.00	8.60	217
31	44.0	−14.00	7.90	220
32	44.5	−15.40	6.90	224
33	45.0	−16.80	6.10	227
34	45.5	−18.30	5.00	230
35	46.0	−19.80	2.30	233
36	46.5	−21.40	1.90	236
37	47.0	−23.00	1.10	240
38	47.5	−25.00	−1.70	243
39	48.0	−27.00	−2.80	246

Viteza de încălzire = 6.0 grd/min
Constanta de prod. = 1,257 E −05 kcal/mm/min
Masa iniţială proba = 100 mg
Masa inert = 100 mg
Temperatura de fierbere = 538,55 K
Temperatura critică = 780,00 K
Entalpia de evaporare la pct. de fierbere = 100,80 kcal/K
Temperatura resusă la pct. de fierbere = 0,69045
Masa moleculară = 113,07 g

3. Determinări experimentale

În toate determinările viteza de încălzire a fost de 3 −6°C/min.

În tabelul 1 sînt listate valorile experimentale primare obţinute prin digitizare din derivatograma prezentată în figura 2 pentru studiul termolabilităţii ε-caprolactamei. În mod similar s-au obţinut date asemănătoare şi pentru restul de substanţe din şirul investigat (ortonitroetilbenzenul, metanitroetilbenzenul, paranitroetilbenzenul, trimetilolpropanul, acidul cinamic, fenolul, acidul fumaric, ortodiclorbenzenul, paranitrotoluenul).

Cu ajutorul algoritmului de calcul şi a schemei logice prezentate (fig. 3) se obţin datele din tabelul centralizator 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	Substanța	Temperatura de fierbere, K	Temperatura critică, K	Căldura latentă de evaporare, kcal/kg	Căldura specifică, kcal/kg°C, cu t, °C	Ordin de reacție	Energia de activare, cal/mol	Factor preexponențial	Masa molară
1	Acid cianmic	573,13	806,46*	118,07	$\frac{-36,448 + 0,688 \cdot t \cdot 0,00256 \cdot t^2 - 3,25 \cdot 10^{-6} \cdot t^{3*}}{148,15}$	8/3	8285,51	1228,159	148,15
2	Fenol	455,05	692	126	$\frac{30,205 + 0,142 \cdot t^*}{94,11}$	0	5413,471	28,78498	94,11
3	Acid fumaric	563,15	770,8*	114*	$\frac{29,67 + 0,277 \cdot t - 3,129 \cdot 10^{-4} \cdot t^{2*}}{116,07}$	2/3	5834,09	56,58909	116,07
4	Ortodiclorbenzen	452,35	679,13*	94,7*	$\frac{56,65 - 0,213 \cdot t + 1,185 \cdot 10^{-3} \cdot t^{3*}}{116,07}$	1/4	3641,84	0,3913126	147,13
5	Paranitrotoluen	511,95	744,113*	86,89	$\frac{37,866 + 0,231 \cdot t^*}{137,13}$	−1/2	4107,92	13,965307	137,13
6	Caprolactamă	538,55	780	100,8	$\frac{1,17 + 0,007 \cdot t^*}{4,1868}$	−3/4	5583,17	28,10458	113,066
7	Metanitroetilbenzen	515,65	696,79*	76*	$0,2905 + 7,1106 \cdot 10^{-4} \cdot t^*$	−1/4	3352,117	8,6416224	151,109
8	Paranitroetilbenzen	514,65	698,145*	78,25*	$0,2905 + 7,1106 \cdot 10^{-4} \cdot t^*$	1/4	5024,708	4,48361	151,16
9	Ortometapara-nitroetilbenzen	519,15	702,884*	79,7*	$0,2905 + 7,1106 \cdot 10^{-4} \cdot t^*$	1/2	4835,122	8,7917258	151,16
10	Ortonitroetilbenzen	496,65	672,42*	73,33*	$0,2905 + 7,1106 \cdot 10^{-4} \cdot t^*$	4/4	5414,81	12,588293	151,16
11	Trimetilolpropan	578,15	772,89*	180	$0,346 + 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot t^*$	2/3	5924,85	18,974099	134

* Expresiile și valorile sînt evaluate prin calcul

Tabelul 3

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN URMA PRELUCRĂRII STATISTICE A DATELOR REZULTATE DIN DETERMINĂRILE DE TERMOLABILITATE

Nr. crt.	Substanța	N	N_1	Regresie liniară multiplă					Regresie polinominală			
				coeficient de corelație final	eroarea maximă finală, %	n	E	k	coeficient de corelație	n	E	k_o
1	Acid cinamic	47	20	0,9603	5,2	2,7148	10292	2448,3	0,9828	8/3	8285,51	1228,159
2	Fenol	51	31	0,9531	5,48	−0,0834	6013,49	26,039	0,953	0	5413,47	28,785
3	Acid fumaric	29	7	0,9409	7,3	0,7142	6205,1	57,0073	0,9093	0/3	5834,09	56,5891
4	Ortodiclorbenzen	51	14	0,92115	5,19	0,2341	4010,8	0,33239	0,9109	1/4	3641,84	0,39131
5	Paranitrotoluen	39	19	0,976	2,8	−0,4681	4826	11,763	0,9675	−1/2	4107,92	13,9653
6	Caprolactamă	58	23	0,94594	10,3	−0,8214	5983,15	31,158	0,9333	−3/4	5583,17	28,1046
7	Ortonitroetilbenzen	35	12	0,9481	4,03	1,3643	4831,12	15,5817	0,9529	4/3	5414,81	12,5883
8	Metanitroetilbenzen	74	40	0,97361	2,3	−0,2342	4256,13	2,99259	0,9683	−1/4	3352,11	8,64162
9	Paranitroetilbenzen	42	21	0,9809	2,55	1,3847	6354,11	14,212	0,9633	1/4	5024,708	4,484
10	Ortometaparanitroetilbenzen	32	13	0,94122	3,9	0,4851	5247,29	16,6156	0,9184	1/2	4835,122	8,79173
11	Trimetilolpropan	63	37	0,9807	6,65	0,6841	6832,29	16,97	0,9612	2/3	5924,85	18,9741

N — număr puncte luate de pe derivatogramă; N_1 — număr puncte luate în calcul.

Tabelul 4

Nr. crt.	Substanța	Temp. topire	Temp. fierbere	Temp. topire	Temp. fierbere	Concentrația			Diferența de concentrație			Termolabilitatea (indicele micromoli/s)(10^{-6} moli/s)
						$T_{top.}+20°C$	$T_f - 100°C$	T_f	$T_{top.}+20°C$	$T_f - 100°C$	T_f	
1	Acid cinamic	135	300	155	200	0,998802	0,0069729	0,985736	0,001198	0,03027	0,142635	14263
2	Fenol	45	182	65	82	0,9998481	0,9997764	0,998793	0,000151	0,0002236	0,001207	1207
3	Acid fumaric	211	290	231	190	0,997314	0,9983361	0,994875	0,002786	0,0016639	0,005125	5125
4	Ortodiclorbenzen	—	179,2	—	79,2	—	0,9999644	0,999886	—	$3.56.10^{-5}$	$1,14.10^{-4}$	144
5	Paranitrotoluen	60	238,8	80	138,8	0,9993322	0,99846	0,995885	$6,678.10^{-4}$	0,015402	0,004115	4115
6	Caprolactamă	70	265,4	90	165,4	0,999796	0,9992271	0,9973424	$2,04.10^{-4}$	$7,729.10^{-4}$	0,02658	2658
7	Nitroetilbenzen	—	223,5	—	123,5	—	0,9997824	0,9991272	—	$2,176.10^{-4}$	$8,728.10^{-4}$	873
8	Nitroetilbenzen M	—	242,5	—	142,5	—	0,99689	0,9945135	—	0,031104	0,054865	5487
9	Nitroetilbenzen P	—	241,5	—	141,5	—	0,9998324	0,9994485	—	$1,676.10^{-4}$	$5,515.10^{-4}$	551
10	Nitroetilbenzen	—	246	—	146	—	0,9997793	0,9986503	—	$2,207.10^{-4}$	0,0013497	1350
11	Trimetilolpropan	63	305	83	205	0,9999272	0,999381	0,9981804	$7,28\ 10^{-5}$	$6,19.10^{-4}$	0,0018196	1820

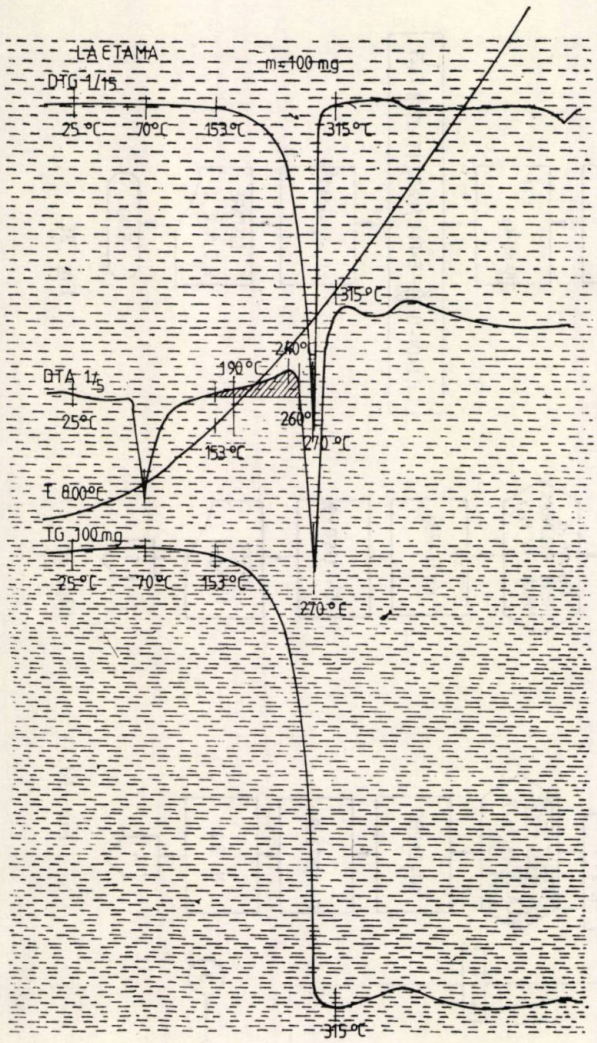


Fig. 2.

În figura 4 sînt reprezentate grafic ecuațiile Arhenius, pentru determinarea ordinului de reacție pe baza datelor experimentale obținute pentru ε-caprolactamă.

Tabelul 5

VALORILE „PRAGULUI TERMIC" DE DECLANȘARE A REACȚIEI DE AUTODEGRADARE TERMICĂ

Nr. crt.	Substanța termolabilă	Pragul de declanșare a reacției de degradare, °C
1	Caprolactamă	153
2	Nitroetilbenzen orto	145
3	Nitroetilbenzen meta	80
4	Nitroetilbenzen para	147
5	Nitroetilbenzen orto, meta, para	167
6	Trimetilolpropan	125
7	Acid cinamic	188
8	Fenol	69
9	Acid fumaric	220
10	Ortodiclorbenzen	64
11	Paranitrotoluen	139

În tabelul 2 sînt prezentate valorile obținute pentru parametrii cinetici ai reacțiilor de autodegradare termică și principalele valori ale constantelor termodinamice caracteristice.

În tabelul 3 se prezintă rezultatele obținute în urma prelucrării statistice a datelor rezultate din determinările de termolabilitate.

Indicele de termolabilitate se calculează introducînd valorile parametrilor cinetici n, E, k_0 în ecuațiile vitezei de reacție și ecuația lui Arhenius pentru temperatura de definiție *.

În tabelul 4 se prezintă valorile indicelui de termolabilitate în diferite condiții de definiție [1] **.

În tabelul 5 se dau valorile obținute experimental pentru temperatura la care se amorsează reacția de autodegradare termică.

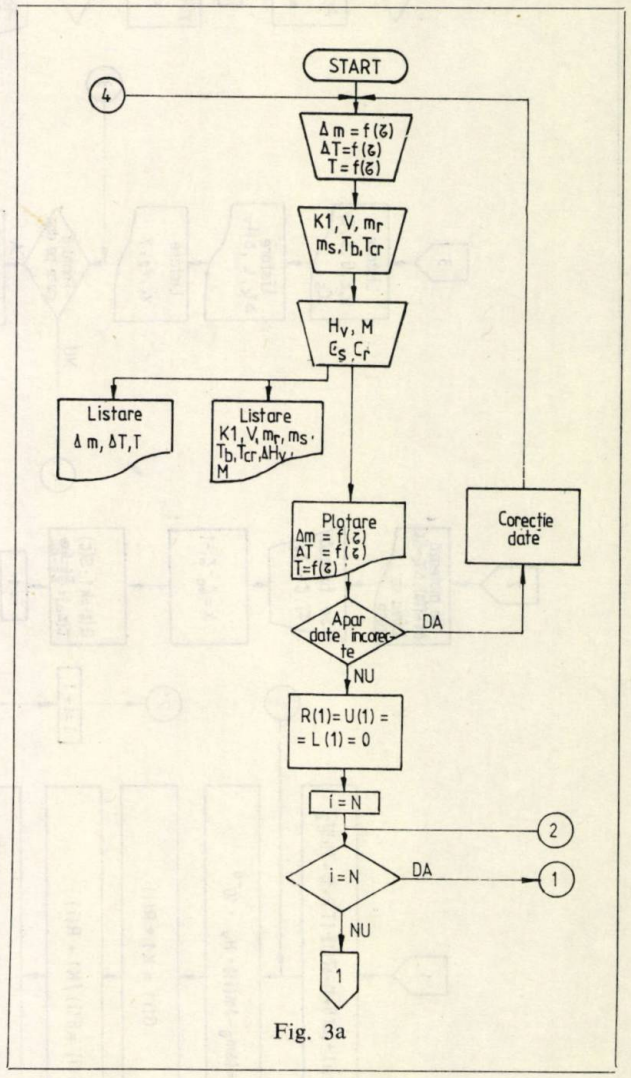


Fig. 3a

* temperatura de fierbere

** Prezentarea detaliată a rezultatelor investigării termolabilității substanțelor din acest studiu urmează să facă obiectul unor note separate.

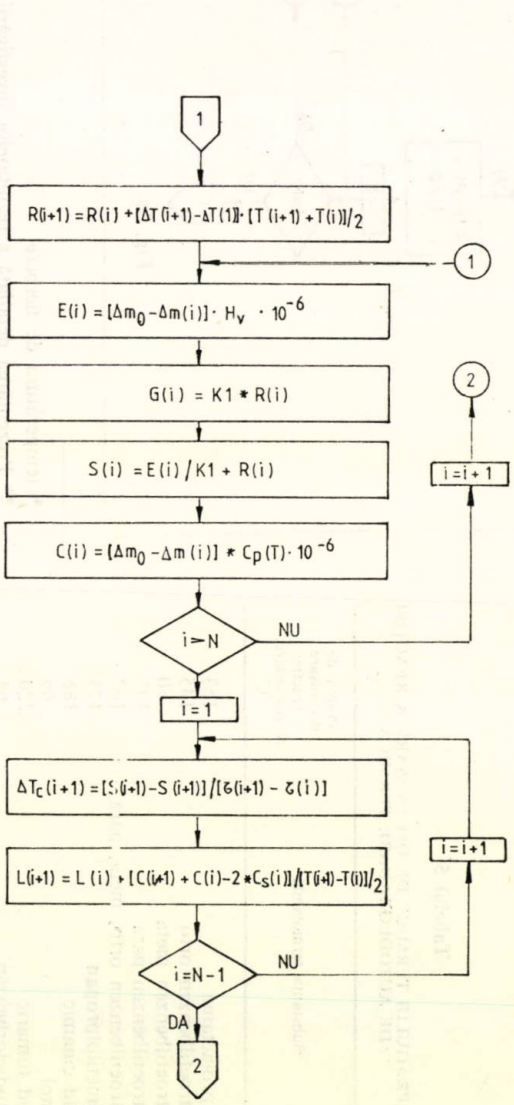


Fig. 3b.

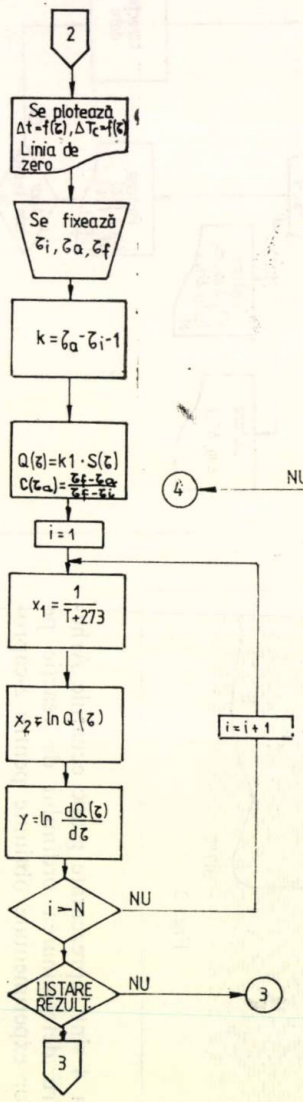


Fig. 3c.

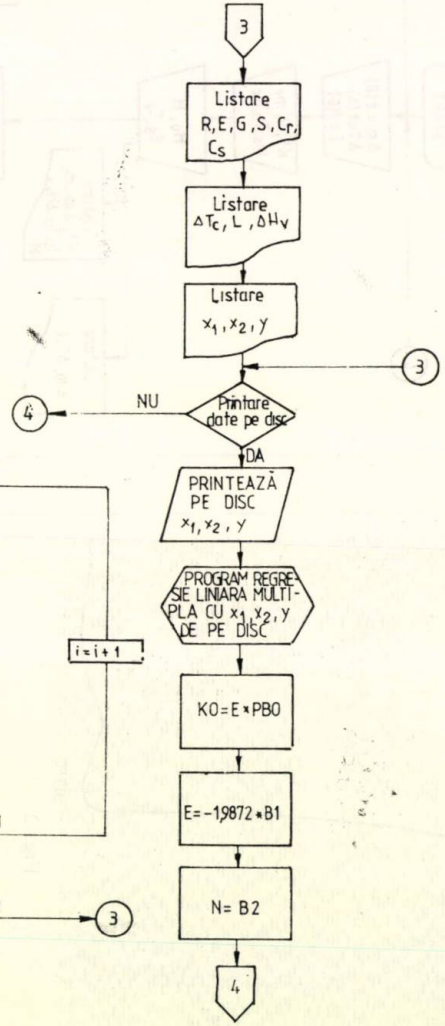


Fig. 3d.

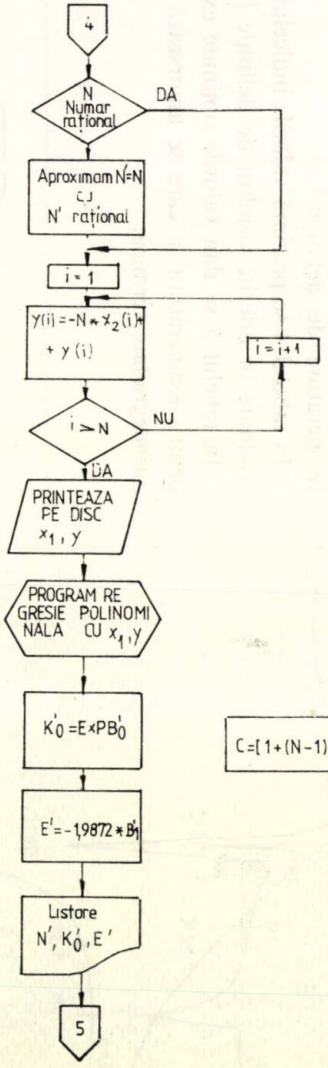


Fig. 3e.

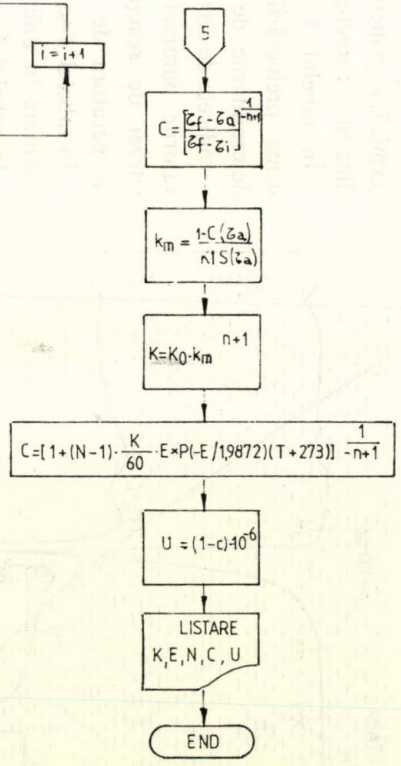


Fig. 3f.

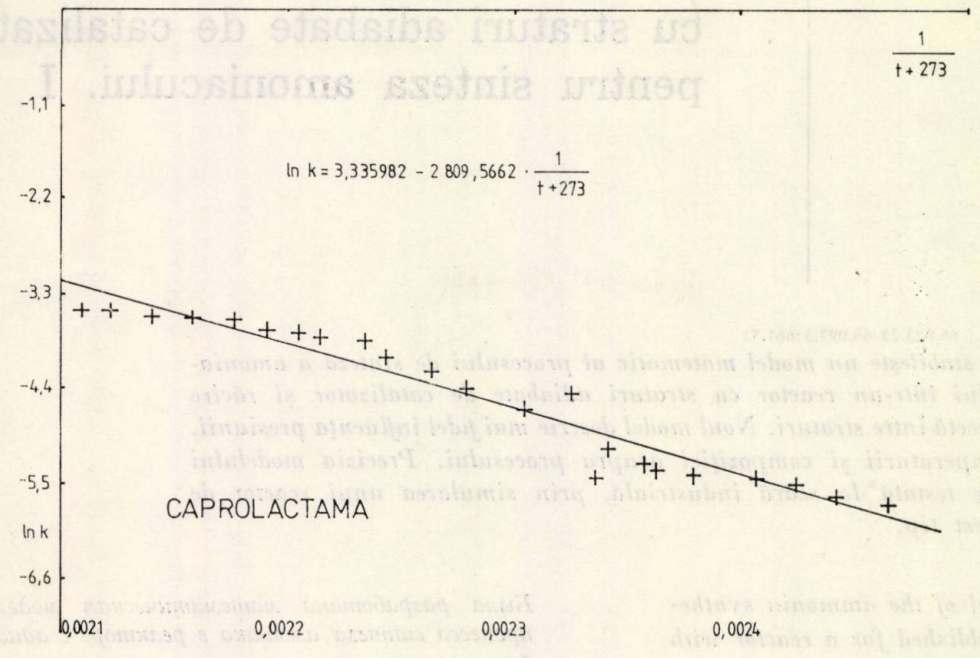


Fig. 4.

4. Considerații în legătură cu cercetările experimentale efectuate. Interpretarea rezultatelor obținute

Prezentînd interes din punctul de vedere al operării industriale, indicii de termolabilitate au fost calculați la diferite temperaturi.

Aceștia s-au calculat astfel: la $t_{dif.}$ = (temperatura de topire +20°C) pentru a avea o imagine a comportării în condiții în care, pentru prelucrare produsul termolabil, trebuie adus în fază lichidă, stocat ca atare și menținut la temperaturi de siguranță (t_{topire} +20°C) în operare *.

S-au calculat termolabilitățile și la $t_{dif.}$ = (temperatura de fierbere −100°C) pentru a putea evalua rapid efectul aplicării unui vid moderat la operația de distilare.

Pentru a se realiza o comparație a comportării la rectificare, în condiții similare, pentru toate produsele termolabile cunoscute, s-a considerat că este necesar calculul termolabilității și la temperatura corespunzătoare punctului de fierbere la presiune normală.

Conform conceptelor și definițiilor stabilite în nota I [1], aceste valori urmează să stea la baza alcătuirii scării de termolabilitate a substanțelor.

Valorile obținute pentru indicele de termolabilitate confirmă cantitativ aprecierile calitative, în legătură cu stabilitatea chimică a unor clase diferite de compuși polifuncționali.

Se observă că ortodiclorbenzenul, datorită structurii aromatice și tăriei deosebite a legăturii —C—C— prezintă o stabilitate termică mare (indice de termolabilitate 114).

Prezența dublei legături —C=C— și a funcției carboxil în acidul cinamic îi conferă acestuia o instabilitate mărită (indice de termolabilitate 14263).

Stabilitate moderată apare și în multe din cazurile în care produsul termolabil are una din funcțiile —OH, —NO_2, sau —CO—NH—.

Merită a fi menționată constatarea surprinzătoare rezultată în urma studiului termolabilității izomerilor nitroetilbenzenului.

Izomerul metanitroetilbenzen prezintă o instabilitate net diferită decît a izomerilor orto și para (indice de termolabilitate 5487,5 față de 873, respectiv, 551,5).

Din examinarea curbelor ATD obținute la investigarea unui număr mare de substanțe termolabile se constată existența unui „prag termic" peste care se declanșează reacția de autodegradare termică, cînd efectul termic al acesteia devine măsurabil.

Valoarea pragului termic are o deosebită importanță la alegerea parametrilor de operare în instalația industrială în care se prelucrează produsele termolabile.

În tabelul 5 se dau valorile obținute experimental pentru o serie de substanțe investigate.

Utilizarea datelor cinetice obținute prin metoda prezentată în lucrare este posibilă numai peste temperaturile corespunzătoare pragului termic.

Bibliografie

1. MATACHE, S. Rev. Chim. nr. 10, 1983, p. 905
2. BORCHARD, J. N., DANIELS, F. J., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1957, p. 41.
3. MACKENZIE, R. C. „Differential Thermal Analysis" **341**, Academic 34 Press London and New York 1970, p. 143.
4. REID, R. C., SHERWOOD, T. K., The Properties of Gases and Liquids. Their Estimation and Correlation", **2**, MC Graw Hill, New-York, 1966.

Intrat în redacție: 22.VII.1983

* Operatorul industrial să fie sigur că produsul este în fază lichidă și nu blochează conductele, vasele, racordurile.

ILIE SIMINICEANU
CORNELIU PETRILĂ

Simularea reactorului cu straturi adiabate de catalizator pentru sinteza amoniacului. I

C.Z.: 66.023.23:66.097.3:661.51

Se stabileşte un model matematic al procesului de sinteză a amoniacului într-un reactor cu straturi adiabate de catalizator şi răcire directă între straturi. Noul model descrie mai fidel influenţa presiunii, temperaturii şi compoziţiei asupra procesului. Precizia modelului este testată la scară industrială, prin simularea unui reactor de acest tip.

A mathematic model of the ammonia synthesis process was established for a reactor with adiabatic catalyst strata and direct cooling between strata. The new model more accurately describes the influence of pressure, temperature and composition on the process. The model was proved on an industrial scale by simulating a reactor of this type.

Была разработана математическая модель процесса синтеза аммиака в реакторе с адиабатическими слоями катализатора и прямым охлаждением между слоями. Новая модель описывает более точно влияние давления, температуры и состава на процесс. Точность модели была проверена в промышленном масштабе симулированием реактора этого типа.

Sinteza amoniacului din elemente este procesul fundamental din cadrul oricărei instalaţii de obţinere a acestui produs, indiferent de materia primă utilizată ca sursă de hidrogen. În prezent, se disting două direcţii principale de perfecţionare a procesului industrial de sinteză a amoniacului în scopul reducerii consumului de energie: elaborarea unui catalizator activ la temperaturi şi presiuni mai coborîte şi optimizarea reactorului din punctul de vedere al regimului termic şi hidrodinamic [1].

În această lucrare se prezintă un model matematic perfecţionat care reflectă mai riguros influenţa parametrilor tehnologici asupra profilurilor concentraţiei şi temperaturii în reactorul industrial de sinteză a amoniacului în scopul optimizării acestuia. Adecvanţa modelului este testată la scară industrială prin simularea unui reactor cu patru straturi adiabate şi răcire directă între straturi.

Stabilirea modelului matematic

Procesul catalitic de sinteză a amoniacului este definit stoichiometric prin ecuaţiile (1) şi (2) [2]:

$$[N_2 + H_2 + NH_3 + CH_4 + Ar]_g \xrightarrow{[K]_s} \rightarrow [NH_3 + N_2 + H_2 + CH_4 + Ar]_g \quad (1)$$

$$1/2N_2 + 3/2H_2 = NH_3 \quad (2)$$

Mecanismul macrocinetic, ca în oricare proces de contact, include: transferul reactanţilor către suprafaţa exterioară a particulelor de catalizator, transferul reactanţilor prin porii catalizatorului şi, concomitent cu acesta, procesele de transformare (adsorbţia, reacţia şi desorbţia).

Influenţa proceselor de transfer de masă este neglijabilă deoarece viteza de curgere a fazei gazoase este mare, iar particulele de catalizator au, în general, un diametru echivalent mai mic de 5 mm [2]. În aceste condiţii viteza procesului este identică cu viteza proceselor de transformare şi poate fi exprimată prin ecuaţia cinetică a lui Temkin modificată sub forma (3):

$$r_{NH_3} = k_1 \cdot f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \quad (3)$$

Introducerea fugacităţii în locul presiunilor parţiale conferă ecuaţiei (3) un plus de precizie, iar constantele k_1 şi k_2 devin astfel funcţii numai de temperatură[3]. Pentru $\alpha = 0{,}5$, ecuaţia (3) capătă forma cea mai simplă, adecvată testării activităţii catalizatorilor [4]:

$$r_{NH_3} = k_2 \left(K_f^2 \cdot f_{N_2} \cdot f_{H_2}^{3/2} \cdot f_{NH_3}^{-1} - f_{NH_3} \cdot f_{H_2}^{-3/2} \right) \quad (3')$$

Utilizînd ecuaţiile Lewis-Randall şi Dalton, relaţia (3') devine:

$$r_{NH_3} = \frac{k_2}{K_\gamma} \left(\frac{\gamma_{N_2}}{P} \right)^{1/2} \left(K_f^2 \cdot P^2 \cdot X_{N_2} \cdot X_{H_2}^{3/2} \cdot X_{NH_3}^{-1} - K_\gamma^2 X_{NH_3} \cdot X_{H_2}^{-3/2} \right) \quad (4)$$

Dr. ing. ILIE SIMINICEANU şi ing. CORNELIU PETRILĂ, Institutul Politehnic-Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Ecuația (4) reflectă mai riguros, într-o formă mai generală, influența presiunii, temperaturii și a compoziției inițiale asupra vitezei procesului. Pentru aceasta se utilizează relațiile de corelare (5)—(11) testate anterior [2]:

$$\lg K_f = \frac{2001{,}6}{T} - 2{,}691122 \lg T - 5{,}519265 \cdot 10^{-5} T + 1{,}848863 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 2{,}6899 \quad (5)$$

$$K_\gamma = 1{,}7343 - 8{,}143 \cdot 10^{-4} \cdot P + (5{,}714 \cdot 10^{-7} \cdot P - 2{,}6714 \cdot 10^{-3}) \cdot T + 2 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (6)$$

$$\gamma_{N_2} = 0{,}9342 + 0{,}3101 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}2958 \cdot 10^{-3} \cdot P - 0{,}2707 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0{,}4775 \cdot 10^{-6} \cdot P^2 \quad (7)$$

$$k_2 = k_{02} \cdot \exp.\ (-E_2/RT) \quad (8)$$

$$X_{N_2} = \left[X^0_{N_2} (1 + X_{NH_3}) - 1/2 \left(X_{NH_3} - X^0_{NH_3} \right) \right] \left(1 + X^0_{NH_3} \right)^{-1} \quad (9)$$

$$X_{H_2} = 3 X_{N_2} \quad (10)$$

$$X_{A''} = X^0_{A''} \left(1 + X_{NH_3} \right) \left(1 + X^0_{NH_3} \right)^{-1} \quad (11)$$

Parametrii cinetici k_{02} și E_2 se determină experimental pentru fiecare sort de catalizator.

Pentru un strat adiabat de catalizator cu lungimea dz și aria secțiunii transversale S, considerînd deplasarea ideală a fazei gazoase pe direcția axială, ecuațiile de bilanț de masă și de căldură au forma:

$$\frac{dX_{NH_3}}{dZ} = \frac{S(1 + X_{NH_3})^2}{n^0_g (1 + X^0_{NH_3})} r_{NH_3} \quad (12)$$

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{-\Delta_R H_{P,T}}{(1 + X_{NH_3}) \cdot C_p} \left(\frac{dX_{NH_3}}{dZ} \right) \quad (13)$$

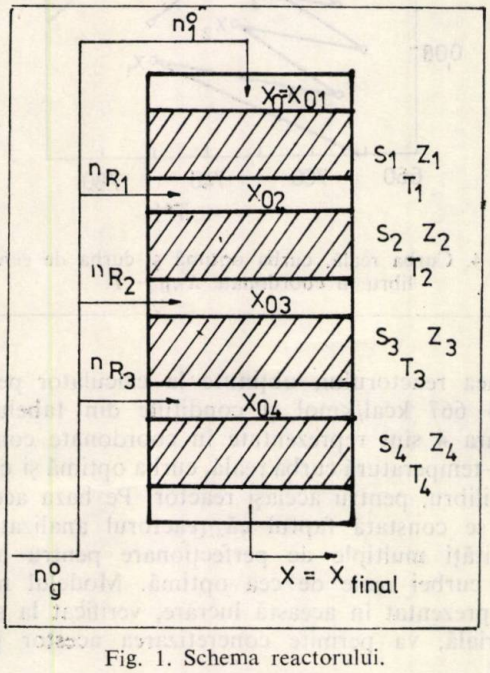


Fig. 1. Schema reactorului.

Dependența efectului termic de presiune și temperatură se exprimă prin relația:

$$\Delta_R H_{P,T} = -9157{,}09 - 5{,}34685 \cdot T - 0{,}2525 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1{,}69167 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - (0{,}54526 + 840{,}609 \cdot T^{-1} + 459{,}734 \cdot 10^{-6} \cdot T^{-3}) \cdot P \quad (14)$$

Pentru calculul capacității calorice molare a fazei gazoase în funcție de presiune, temperatură și compoziție se recomandă relația empirică (15) care are o eroare mai mică de 4% [5]:

$$C_P = (6{,}52 + 2{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot P)(X_{H_2} + X_{N_2}) + 11{,}1 \cdot X_{NH_3} + 5{,}68 \cdot X_{Ar} + \left(2{,}96 - 8 \cdot 10^{-4} \cdot P + \frac{+3{,}65 + 1{,}05 \cdot P}{T} + 1{,}971 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0{,}4188 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \right) \cdot X_{CH_4}$$

Schema reactorului cu straturi adiabate de catalizator și răcire directă, cu gaz proaspăt de sinteză, între straturi este prezentată în figura 1. Condițiile de intrare în stratul $(i+1)$ sînt diferite de cele de la ieșirea din stratul i datorită debitului de gaz rece (n_{Ri}) introdus după stratul i. Din bilanțul procesului de amestecare rezultă ecuațiile (16) și (17):

$$\left(X^0_j \right)_{i+1} = \frac{n_i}{n^0_{i+1}} (X_j)_i + \frac{n_{Ri}}{n^0_{i+1}} \cdot X^0_j \quad (16)$$

$$(T^0)_{i+1} = \frac{n_i}{n^0_{i+1}} T_i + \frac{n_{Ri} \cdot C^0_P}{n^0_{i+1} \cdot C_P} T^0 \quad (17)$$

unde:

$$n^0_{i+1} = n_i + n_{Ri} \quad (18)$$

$$n_i = n^0_i \frac{1 + \left(X^0_{NH_3} \right)_i}{1 + (X_{NH_3})_i} \quad (19)$$

Ecuațiile (16)—(18) permit calculul concentrațiilor ( ) și temperaturii (T_0) la intrarea în stratul $(i+1)$.

Simularea reactorului

În tabelul 1 sînt prezentate mărimile măsurate pe un reactor industrial de tipul celui prezentat în figura 1. Modelul matematic al reactorului, alcătuit din ecuațiile (4)—(19) s-a rezolvat la calculator pe

Tabelul 1

MĂRIMI MĂSURATE

$S_1 = 4{,}41$ m²	$Z_1 = 2{,}07$ m	$nR_1 = 1{,}0209$ kmol/s
$S_2 = 4{,}46$ m²	$Z_2 = 2{,}67$ m	$nR_2 = 0{,}8741$ kmol/s
$S_3 = 4{,}70$ m²	$Z_3 = 3{,}79$ m	$nR_3 = 0{,}4405$ kmol/s
$S_4 = 4{,}96$ m²	$Z_4 = 5{,}08$ m	$n^0_1 = 4{,}6573$ kmol/s
$T_1 = 766$ K	$X^0_{NH_3} = 0{,}0205$	$X^{final}_{NH_3} = 0{,}12$
$T_2 = 740$ K	$X^0_{N_2} = 0{,}2102$	$P = 145$ atm
$T_3 = 729$ K	$x^0_{H_2} = 0{,}6306$	$T_{01} = 683$ K
$T_4 = 729$ K	$X^0_{A''} = 0{,}1387$	

Tabelul 2

MĂRIMI MĂSURATE ŞI MĂRIMI CALCULATE

Mărimi măsurate		Mărimi calculate	
		$E_2 = 41528$	$E_2 = 41667$
$X_{NH_3}^{final}$	0,1200	0,1282	0,1201
T_1	766	769	763
T_2	740	737	730
T_3	729	723	713
T_4	729	736	726

baza algoritmului prezentat în figura 2. Pentru integrarea ecuaţiilor (12)—(13) s-a utilizat metoda Runge-Kutta de ordinul 4. Programul a fost scris în limbaj BASIC şi executat pe microcalculatorul FELIX M18. Primul set de date s-a obţinut utilizînd valorile de laborator ale unui catalizator cu particule mai mici de 6 mm: $k_{02} = 1{,}769.10^{15}$ kmol/m³h şi $E_2 = 41528$ kcal/kmol. În aceste condiţii, aşa cum rezultă din tabelul 2, concentraţia finală în amoniac şi temperatură, rezultate prin calcul, sînt mai mari decît cele măsurate. De aceea s-a procedat în continuare la „rafinarea" modelului căutînd valoarea lui E_2 pentru care (X_{NH_3}) calculat $= (X_{NH_3})$ măsurat. Valoarea găsită este $E_2 = 4\,1667$ kcal/kmol. Creşterea energiei de activare în condiţiile din reactorul industrial este firească, datorită fenomenelor de otrăvire care au loc cînd se lucrează cu gaz de sinteză industrial, cît şi datorită „îmbătrînirii" catalizatorului prin dezactivare termică.

Temperaturile rezultate în calcule, la $E_2 = 41\,667$ kcal/kmol sînt mai mici decît cele măsurate. Abaterile se încadrează însă în limitele erorilor de măsurare ale termocuplurilor industriale. În figura 3 sînt prezentate profilurile temperaturii şi concentraţiei pe

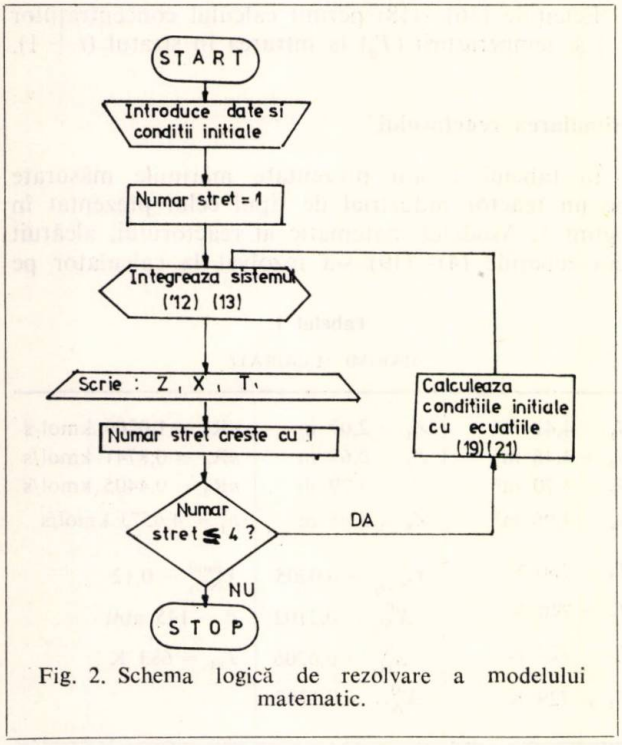


Fig. 2. Schema logică de rezolvare a modelului matematic.

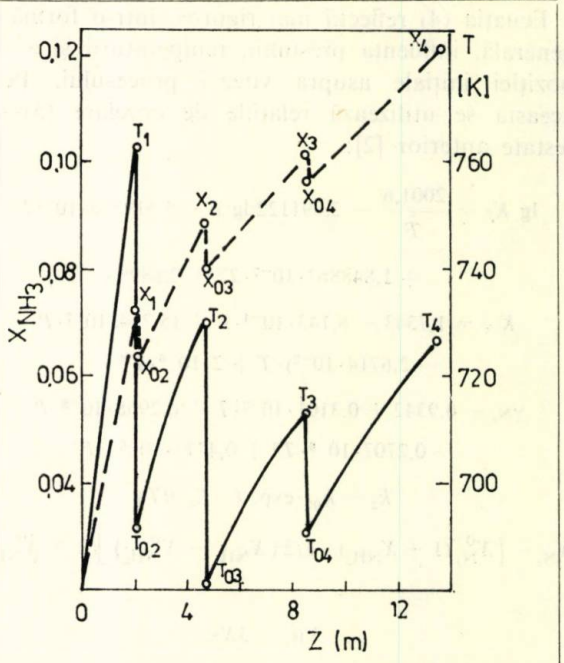


Fig. 3. Profilurile similate ale concentraţiei şi temperaturii.

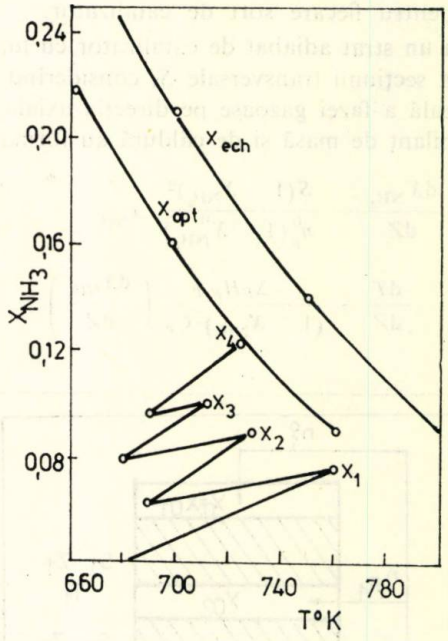


Fig. 4. Curba reală, curba optimă şi curba de echilibru în coordonate $X_{NH_3} - T$.

lungimea reactorului, obţinute la calculator pentru $E_2 = 41\,667$ kcal/kmol şi condiţiile din tabelul 1. În figura 4 sînt reprezentate în coordonate concentraţie—temperatură curba reală, curba optimă şi curba de echilibru, pentru acelaşi reactor. Pe baza acestor curbe se constată faptul că reactorul analizat are posibilităţi multiple de perfecţionare pentru apropierea curbei reale de cea optimă. Modelul matematic prezentat în această lucrare, verificat la scară industrială, va permite concretizarea acestor posibilităţi.

Notaţii şi indici

A'' — inerte (CH_4, Ar)
C_p — capacitatea calorică molară a masei de reacţie cal/mol K
K_f — constanta de echilibru a reacţiei (2)
K_γ $= \dfrac{\gamma_{NH_3}}{\gamma_{N_2}^{1/2}\ \gamma_{H_2}^{3/2}}$
$[K]_s$ — catalizator solid
P — presiunea totală, atm.
T — temperatura, K
f_j — fugacitatea componentului j
k_1, k_2 — constante ale vitezei de reacţie (directă şi inversă)
$n_{R\,i}$ — debit molar de gaz rece după stratul i, kmol/h
n_i — debitul molar al masei de reacţie la ieşirea din stratul i
r_{NH_3} — viteza de formare a amoniacului, kmol/m³h
x_j — fracţia molară a componentului j
Z — lungimea stratului de catalizator
α — exponent în ecuaţia (3)
γ_j — coeficient de fugacitate al componentului j
$\Delta_R H_{p,\,T}$ — efectul termic al reacţiei (2)
$[]_g$ — simbolul fazei gazoase
j — indice pentru component ($j = NH_3$, N_2, H_2, CH_4, Ar)
o — indice pentru condiţiile iniţiale

Bibliografie

1. * * * „Fertilizer Nitrogen" Proc. Brit. Sulfur. Corp. IVth Int. Conf., London, 1981.
2. SIMINICEANU, I., CALISTRU, C. Bul. Inst. Polit. Iaşi, **25**, 3—4, 1979, p. 63.
3. DYSON, D. C., SIMON, J. M. Ind. Eng. Chem. Fundam., **7**, 1968, p. 605.
4. GUACCI, A. ş.a. Ind. Chem. Eng. Proc. Des. Dev., **16**, 2, 1977, p. 166.
5. NOWORYTA, A. ş.a. Inz. Chem., **8**, 1, 1978, p. 141.

Intrat în redacţie: 11.II.1983

recenzii

* * * Coordination Chemistry of Metalloenzymes. The Role of Metals in Reactions Involving Water, Dioxygen and Related Species. **Chimia coordinativă a metaloenzimelor. Rolul metalelor în reacţiile cu participarea apei, dioxigenului şi a speciilor înrudite.** Editori, I. BERTINI, R. S. DRAGO şi C. LUCHINAT. D. Reidel Publishing Company, Dodrecht: Olanda, Boston: S.U.A., Londra, Anglia, 1982, 391 pag.

Lucrarea recenzată reprezintă o culegere de comunicări prezentate în sesiunea dedicată chimiei coordinative a metaloenzimelor, organizată, în perioada 28 mai — 8 iunie, 1982, la San Miniato-Pisa, Italia, cu participarea a numeroşi specialişti în acest domeniu, foarte nou şi foarte important, al chimiei bioanorganice. În cadrul sesiunii, au fost prezentate lucrări cu următoarea tematică:

— Proprietăţile de coordinare a centrilor activi ai enzimelor cu zinc, de I. Bertini, din Italia.
— Studiul moleculelor de solvenţi coordinate în metaloenzime şi proteine, cu utilizarea metodei de dispersia relaxării magnetice nucleare (NMRD), de S. H. Koenig şi R. D. Brown, III, din S.U.A.
— Studiul metaloproteinelor cu zinc, utilizînd rezonanţa magnetică nucleară cu ^{113}Cd, de J. L. Sudmeier şi D.B. Green, din S.U.A.
— Anhidraza carbonică: structură, cinetică, mecanism, de S. Lindskog şi alţii, din Suedia.
— Hidroliza 5'-trifosfaţilor de nucleozide, cu ioni metalici în calitate de promotori de H. Sigel, din Elveţia.
— Modele de metaloenzime: Carboxipeptidaza A, de J. T. Groves şi R. M. Dias, din S.U.A.
— Studii spectroscopice ale carboxipeptidazei A, cu cobalt (II), de I. Bertini şi alţii, din Italia.
— Proprietăţile coordinative şi aspectele mecanistice ale dehidrogenazei alcoolice a ficatului, de M. Zeppezauer, din R.F.G.
— Marcarea afinităţii dehidrogenazei alcoolice a ficatului, orientată spre atomul de metal şi alchilarea asistată a grupei tiol-ligand, la ionul de metal catalitic, de K. H. Dahl şi alţii, din Norvegia.
— Tranziţii în sferă de liganzi: o nouă concepţie în cataliza prin enzime cu zinc, de H. Dutler şi A. Ambar din Elveţia.
— Mecanismele moleculare ale activităţii de superoxid — dismutază a proteinei cu cupru şi zinc din celule eucariotice (CuZn superoxid dismutază), de G. Rotilio, din Italia.
— Comentarii privind legăturile anionice la superoxid dismutaza, de I. Bertini şi colaboratorii, din Italia.
— Studii cinetice şi prin RMN, efectuate asupra aminooxidazelor, de P. F. Knowles şi colaboratorii, din Marea Britanie.
— Coordinarea metalelor şi a mecanismelor oxidazei albastre, care conţine cupru, de B. Reinhammar, din Suedia.
— Investigaţii privind înlocuirea metalului în laccaza chineză, de M. C. Morris şi colaboratorii, din S.U.A.
— Reacţiile laccazei din **Rhus Vernicifera** cu azidă şi fluorură. Formarea unei legături de tipul „Semi-Met-N_3", de L. Morpurgo, din Italia.
— Corelări structurale magnetice în sistemele cuplate prin schimb, de D. Gatteschi, din Italia.
— Investigaţii structurale şi magnetice ale unor clusteri model, de tipul Cu_4O_4 cuban, de W. Haase şi colaboratorii, din R.F.G.
— Tirozinaza din **Neurospora**: fluorescenţa intrinsecă şi extrinsecă, de M. Beltramini şi K. Lerch, din Elveţia.
— Compararea a două tirozinaze din ciuperci, de D. A. Robb, din Marea Britanie.
— Activarea oxigenului molecular, de R.S. Drago, din S.U.A.
— Studii Mössbauer asupra Putidamonooxinei — un nou tip de componentă a oxigenazei conţinînd (2Fe—2S), cu un ion de fier „non-heme" mononuclear, în calitate de cofactor, de E. Bill şi colaboratorii, din R.F.G.
— Interacţiunea enzimă-substrat în dioxigenazele de pirocatechină, de L. Que, Jr. şi colaboratorii, din S.U.A.
— Nitrilotriacetatul feric: un analog al centrului activ al pirocatehazei, de M. G. Weller, din R.F.G.
— Activitatea peroxidatică stereoselectivă a ionilor complecşi de fier (III), pe suport de polipeptide, de B. Pispisa, din Italia.
— Cercetări prin RMN ale citocromilor, de A. V. Xavier, din Portugalia.
— Structura centrilor metalici din citocrom c oxidaza, de S. I. Chan şi colaboratorii, din S.U.A.
— Modele ale metaloenzimelor: peroxidaza şi citocrom P-450, de J. T. Groves şi T. E. Nemo, din S.U.A.
— Chimia coordinativă a citocromului P-450 şi modele de hem, de D. Mansuy, din Franţa.
— Studii Mössbauer ale analogilor sintetici ai centrului activ din citocromii P450, de R. Montiel-Montoya şi colaboratorii, din R.F.G.
— Spectroscopia de dicroism magnetic circular, ca metodă de investigare a citocromului feric P-450 şi a complecşilor săi cu liganzi, de J. H. Dawson, din S.U.A.

Lucrările prezentate în culegerea recenzată permit aprofundarea cunoştinţelor privind enzimele cu proprietăţi hidrolitice şi oxidante. O atenţie deosebită se acordă rolului ionilor metalici, în mecanismul cataliza enzimatice. Investigarea mecanismului acţiunii enzimatice s-a făcut, atît cu ajutorul consideraţiilor teoretice, cît şi experimental, folosind cele mai moderne metode şi tehnici. Cartea este de o utilitate deosebită pentru specialiştii din ţara noastră, interesaţi în problemele chimiei şi ale mecanismului de acţiune a enzimelor.

TAMARA AMBRUŞ

VIRGIL PAMFIL

Modele matematice ale corelației Gilliland

C.Z.:66.048.001.57

Sînt prezentate 28 de noi ecuații ale corelației Gilliland, utilizată frecvent în calculul procesului de distilare. Se arată prin tabele comparative că oricare dintre aceste noi ecuații are o precizie superioară, celor cunoscute și, în final, se propune o ecuație a cărei abatere medie față de punctele de referință este sub 0,5%, comparativ cu abaterea de 6% a celei mai exacte ecuații folosite în prezent.

The paper presents a set of 28 new equations for Gilliland's correlation which is frequently used in process design of distillation columns. Comparative tables display for each of the new equations a better accuracy than the accuracy given by the known ones. The best new equation has a discrepancy of only 0,5% while the discrepancy of the best one known is of 6%.

Изложено 28 новых уравнений корреляции Гиллиланда, обычно применяемой при расчете процесса дистилляции. С помощью сопоставительных таблиц демонстрируется, что любое из этих новых уравнений обладает точностью, выше чем у известных уравнений. В заключении выбирается уравнение отклонение которого от точек отсчета составляет менее 0,5%, по сравнению с 6% для самого точного уравнения, применяемого в настоящее время.

Una dintre metodele cele mai utilizate pentru calculul preliminar al separării prin distilare al amestecurilor multicomponente, constă în determinarea numărului minim de talere N_m și al refluxului minim R_m cu ecuațiile Fenske și respectiv Underwood. Aceste mărimi definesc condițiile limită ale distilării, dar în practică trebuie decis asupra numărului de talere $N > N_m$ și asupra refluxului $R > R_m$, astfel încît procesul de distilare să conducă la rezultatele dorite, cu cheltuieli minime.

Diversele soluții posibile practic, se găsesc folosind corelația Gilliland dintre $(N_m; R_m)$ și $(N; R)$. Corelația respectivă este de forma $y = f(x)$, unde:

$$y = \frac{N - N_m}{N + 1} \quad \text{și} \quad x = \frac{R - R_m}{R + 1.}$$

Valorile originale x_i; y_i obținute de Gilliland pe baza studiilor efectuate, reprezintă un set de 37 puncte, redate cel mai adesea în coordonate logaritmice.

Utilizarea corelației Gilliland exprimată tabelar sau grafic, constituie un inconvenient major la implementarea acesteia pe calculator, fapt ce justifică încercarea de a găsi o expresie matematică a corelației respective.

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de Inginerie Tehnologică, Proiectare pentru Industria Chimică

Rezultatele unor astfel de încercări extrase din literatura de specialitate au dus la următoarele ecuații:

1. Van Winkle și Todd [1].

$x < 0{,}125$; $y = 0{,}5039 - 0{,}5968x - 0{,}0908 \log x.$

$x > 0{,}125$; $y = 0{,}6257 - 0{,}9868x + 0{,}516x^2 - 0{,}1738x^3.$

2. Liddle, C. J. [2].

$0{,}01 < x < 0{,}9$; $y = 0{,}545827 - 0{,}591422x + 0{,}002743/x.$

3. Eduljee, H. E. [3].

$y = 0{,}75 - 0{,}75x^{0{,}5668}$

4. Molokanov și col. [4].

$$y = 1 - \exp\left[\frac{(1 + 54{,}4x)\ (x - 1)}{(11 + 117{,}2x)\ \sqrt{x}}\right]$$

5. Jadbabaie, M. J. și Taheri, M. [5].

$1 \cdot 10^{-4} < x < 0{,}05$; $\log y = -0{,}3397 - 0{,}0906 \log x.$

$0{,}05 < x < 0{,}15$; $y = 4{,}166x^2 - 1{,}75x + 0{,}6733.$

$0{,}15 < x < 0{,}9$; $y = 0{,}25x^2 - 0{,}85x + 0{,}6.$

Precizia cu care aceste ecuații redă valorile originale ale lui Gilliland, este arătată în tabelul 1. Așa cum rezultă din tabelul 1, în care abaterile față de

Tabelul 1

ECUAȚII DE REFERINȚĂ
Abateri procentuale în valori absolute

i	GILLILAND		ECUAȚIA NR.				
	x_i	y_i	1	2	3	4	5
1	0,02	0,680	4,966	1,324	1,765	2,647	4,118
2	0,04	0,640	5,162	7,656	1,719	2,813	4,375
3	0,06	0,600	3,494	7,334	0,334	0,667	2,833
4	0,08	0,570	2,499	6,316	0,175	0,702	1,754
5	0,10	0,540	0,922	4,815	1,296	2,593	0,001
6	0,20	0,430	4,091	2,558	4,419	6,977	0,233
7	0,30	0,345	7,654	9,275	7,536	10,435	6,667
8	0,40	0,275	9,970	14,909	13,090	13,091	9,091
9	0,50	0,215	11,430	19,070	13,488	15,814	10,698
10	0,60	0,163	11,558	20,245	15,337	17,791	10,429
11	0,70	0,120	6,806	13,334	14,167	16,667	6,667
12	0,80	0,075	3,353	1,334	18,667	21,333	6,667
S			5,992	9,014	7,666	9,294	5,294

valorile originale sînt exprimate în procente absolute, nici una dintre ecuații nu este perfectă. Pentru a avea o evaluare globală a preciziei, în tabelul 1, este arătată de asemenea abaterea procentuală S, în valoare absolută.

Continuînd efortul găsirii unor ecuații mai precise pentru corelația Gilliland, s-a folosit sistemul de algoritme și programe pentru sinteza ecuațiilor care corelează un set de date experimentale (6), obținîndu-se un număr de alte 28 ecuații, care, fiecare dintre acestea au o precizie superioară, așa cum rezultă din tabelul 2.

Reluînd de la început numerotarea ecuațiilor în ordine crescătoare a preciziei, acestea sînt:

$$y = 0{,}681 - 1{,}31256x + 0{,}71727x^2 \quad (1)$$

$$y = (0{,}82673 - 0{,}843342x + 0{,}208654x^2)^2 \quad (2)$$

$$y = ((082717 - 0{,}58526125x)/(1 + 0{,}33167417x))^2 \quad (3)$$

$$y = ((0{,}00205 + 0{,}77x - 0{,}6185531x^2)/x)^2 \quad (4)$$

$$y = (0{,}6989 - 0{,}6523x)/(1 + 1{,}523765x) \quad (5)$$

$$y = (0{,}8722 - 0{,}29434353\sqrt{x} - 0{,}40752728x)^2 \quad (6)$$

$$y = x\ln x/(0{,}0687 - 0{,}954\sqrt{x} - 1{,}983x) \quad (7)$$

$$y = (0{,}0086243 + 0{,}75\sqrt{x} - 0{,}768x)/\sqrt{x}) \quad (8)$$

$$y = 0{,}0116235 - 0{,}318\ln x - 0{,}038(\ln x)^2 \quad (9)$$

$$y = \exp^{(1{,}4829537 - 1{,}49958x)/(\ln x - 0{,}624566725x\ln x)} \quad (10)$$

$$y = \exp^{(0{,}2497862 + 0{,}68941\sqrt{x})/(0{,}738151\sqrt{x} - 1)} \quad (11)$$

$$y = \ln x(0{,}01293 - 0{,}2373\sqrt{x} - 0{,}131x)/\sqrt{x} \quad (12)$$

$$y = ((0{,}12455 - 0{,}90112358\ln x)/(1 - 0{,}869\ln x))^2 \quad (13)$$

$$y = (0{,}811295 - 0{,}82\sqrt{x})/(1 + 0{,}08275\sqrt{x}) \quad (14)$$

$$y = 0{,}8113 - 0{,}88591\sqrt{x} + 0{,}0672x \quad (15)$$

$$y = (0{,}64398 - 1{,}3354\sqrt{x} + 0{,}6947x)^{0{,}5} \quad (16)$$

$$y = \exp^{(3{,}751 + 0{,}10268542\ln x)/(2{,}02828\ln x^{-1})} \quad (17)$$

$$y = -\ln x(0{,}12842 + 0{,}381\sqrt{x} - 0{,}167x) \quad (18)$$

$$y = ((0{,}888765 - 0{,}802833545\sqrt{x})/(1 - 0{,}4339202\sqrt{x}))^2 \quad (19)$$

$$y = \exp^{(1{,}47016 - 0{,}3411x - 0{,}957352x^2)/\ln x} \quad (20)$$

$$y = \ln x(-0{,}117835 - 0{,}62829\sqrt{x})/(1 + 1{,}1292\sqrt{x}) \quad (21)$$

$$y = (\ln x(-0{,}1458356 + 0{,}000493/x + 0{,}15057x))^{0{,}5} \quad (22)$$

$$y = -(1 + 5{,}7\ln x\sqrt{x})/(8{,}71125 + 10{,}43\sqrt{x}) \quad (23)$$

$$y = (1 - 1{,}002784\sqrt{x})/(1{,}216913 + 0{,}1734481\sqrt{x}) \quad (24)$$

$$y = \ln x(0{,}351473 + 0{,}03115\ln x)/(0{,}08253\ln x - 1) \quad (25)$$

$$y = \ln x(0{,}350639 + 0{,}0576\ln x + 0{,}0031858(\ln x)^2) \quad (26)$$

$$y = \ln x(1 + 0{,}0876\ln x)/(0{,}24\ln x - 2{,}844) \quad (27)$$

$$y = 1/(0{,}415263 - 2{,}87196/\ln x - 0{,}08126\ln x) \quad (28)$$

Concluzii

Modelarea matematică a corelației Gilliland, reprezintă una dintre aplicațiile algoritmului pentru sinteza ecuațiilor (6), ceea ce (urmărind demonstrarea eficacității sale), explică numărul mare de noi ecuații prezentate.

Un alt merit al algoritmului citat, îl constituie faptul că a fost implementat pe un calculator mic, de tipul Texas Instruments TI-59.

Rezultatul practic al aplicației este sinteza ecuației cu nr. 28, care avînd precizie net superioară, se recomandă a înlocui ecuațiile de referință utilizate în prezent.

Tabelul 2

ECUAȚII NOI

Abateri procentuale în valori absolute

i	GILLILAND		ECUAȚIA NR.							
	x_i	y_i	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,02	0,680	3,726	3,527	3,493	8,797	2,122	0,532	8,674	3,290
2	0,04	0,640	1,735	1,661	1,684	0,871	0,913	0,741	0,119	0,075
3	0,06	0,600	0,618	0,591	0,518	1,938	0,749	0,272	0,923	0,485
4	0,08	0,570	1,595	1,493	1,381	2,329	1,131	0,361	1,469	1,181
5	0,10	0,540	2,787	2,640	2,498	1,681	1,830	0,961	1,131	1,035
6	0,20	0,430	3,125	3,279	3,135	0,243	1,318	1,014	0,791	0,971
7	0,30	0,345	0,341	1,758	1,798	1,333	0,099	0,462	0,171	0,027
8	0,40	0,275	4,269	0,619	0,307	1,262	1,047	0,524	0,371	1,058
9	0,50	0,215	9,447	2,766	2,221	0,493	1,598	1,451	0,913	1,925
10	0,60	0,163	13,826	3,871	3,304	0,716	1,444	1,994	1,090	1,990
11	0,70	0,120	16,181	4,441	4,333	3,700	2,301	3,289	1,746	1,872
12	0,80	0,075	0,064	8,753	7,305	2,838	6,390	6,717	0,389	3,037
S			4,809	2,950	2,665	2,183	1,745	1,527	1,482	1,412

Tabelul 2 (continuare)

i	ECUAȚIA NR.									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	0,868	0,960	0,210	5,423	1,206	1,072	1,082	0,713	1,086	2,956
2	0,235	0,709	0,845	0,011	0,828	0,507	0,499	0,601	0,860	0,446
3	0,918	0,357	0,024	1,565	0,643	0,283	0,278	0,201	0,540	0,772
4	0,420	0,589	0,003	1,312	0,953	0,682	0,684	0,471	0,811	1,265
5	0,440	0,129	0,596	1,415	0,523	0,386	0,394	0,076	0,363	0,988
6	1,164	0,399	1,091	0,075	0,252	0,299	0,337	0,219	0,312	0,661
7	1,622	0,834	1,107	0,386	1,265	0,423	0,356	0,810	1,041	0,157
8	1,418	0,623	0,467	0,138	1,765	1,137	1,048	1,088	1,174	0,820
9	0,564	0,092	0,512	0,473	1,672	1,708	0,613	0,899	0,764	1,337
10	0,706	1,187	1,619	0,937	0,658	1,544	1,471	0,312	0,248	1,332
11	0,177	3,730	4,037	1,484	3,418	2,395	2,388	5,007	3,435	1,829
12	7,588	5,437	4,115	1,163	0,816	3,334	3,096	2,731	2,406	0,152
S	1,343	1,254	1,219	1,198	1,167	1,147	1,104	1,094	1,082	1,055

Tabelul 2 (continuare)

i	ECUAȚIA NR.									
	19	21	20	22	23	24	25	26	27	28
1	0,313	1,177	2,576	0,011	2,004	1,659	0,145	0,137	0,037	0,241
2	0,649	0,571	0,047	0,094	0,316	0,198	0,177	0,295	0,144	0,405
3	0,045	0,322	0,136	0,244	0,268	0,168	0,400	0,253	0,403	0,129
4	0,191	0,670	0,685	0,393	0,741	0,725	0,027	0,087	0,015	0,173
5	0,276	0,332	0,487	0,313	0,496	0,562	0,236	0,163	0,216	0,127
6	0,467	0,331	0,748	0,711	0,686	0,914	0,438	0,369	0,467	0,207
7	0,566	0,032	0,320	0,081	0,271	0,410	0,336	0,220	0,359	0,004
8	0,273	0,259	0,219	1,109	0,235	0,265	0,034	0,137	0,020	0,341
9	0,208	0,750	0,840	2,134	0,819	1,014	0,596	0,666	0,592	0,786
10	0,849	1,139	1,135	2,525	1,074	1,358	0,906	0,926	0,912	0,922
11	3,220	1,680	1,572	0,797	1,666	1,489	1,728	1,766	1,713	1,918
12	3,753	2,903	0,706	0,886	0,574	0,174	0,649	0,547	0,674	0,222
S	0,901	0,847	0,789	0,775	0,763	0,745	0,473	0,464	0,463	0,456

Notă: Relații sau eventuale comenzi pentru modelarea matematică a unor date experimentale de interes, se pot adresa redacției Revistei de Chimie sau Institutului de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică, IITPIC-București.

Bibliografie

1. VAN WINKLE, M. și TODD, W. G., Chem. Engng., Sept. 1971, p. 136.
2. LIDDLE, C. J., Chem. Engng., Oct., 1968, p. 137.
3. EDULJEE, H. E., Hidroc. Process., Sept, 1975, p. 120.
4. MOLOKANOV și col., Interntl. Chem. Engng. **21**, nr. 2, 1972, p. 209.
5. JADBABAIE, M. J. și TAHERI, M., PROCESS, Tech. Int., Noiemb. 1972, p. 869.
6. PAMFIL, V. și col., Rev. Chim., **34**, nr. 6, 1983, p. 511

Intrat în redacție: 7.II.1983

STELIAN NEAGOE
LUCIA ANTONESCU
EVA TRÎMBIȚAȘU
OCTAV PÎNTEA

Determinarea prin spectrofotometrie de absorbție atomică a conținutului de nichel din motorine

C.Z.: 543,42,062:546,74

Lucrarea prezintă o metodă pentru determinarea directă a conținutului de nichel din probele de motorină prin spectrofotometrie de absorbție atomică (S.A.A.). Proba dizolvată în whitespirit se fotometrează în flacără de aer-acetilenă, la lungimea de undă de 232 nm. Rezultatele sînt prezentate comparativ cu cele obținute prin metoda spectrofotometrică, în care nichelul este complexat cu dimetilglioximă, precum și prin spectrofotometrie de absorbție atomică, după mineralizarea probei. Se prezintă interpretarea statistică a rezultatelor analitice.

The paper presents a method for direct determination of the nickel content from gas oil using atomic absorption spectrophotometry (SAA). The sample is dissolved in white spirit and photometrically analysed in acetilen-air flame at a wavelenght of 232 nm. The results are compared with those obtained by the spectrophotometric method in which the nickel is coordinated with dimethylglyoxime as well as through the SAA method after the mineralization of the sample. The analytical results are statistically interpreted.

В работе описывается метод прямого определения содержания никеля в образцах дизельного топлива с помощью атомной спектрофотометрии абсорбции. Растворенная в уайт-спирите проба фотометрируется в воздушно-ацетиленовом пламени при длине волны 232μ м. Результаты сопоставляются с теми которые получаются спектрофотометрическим методом когда никель комплексуется с диметилглиоксимом и методом атомной спектрофотометрии абсорбции после минерализации пробы. Излагается статистическое интерпретирование аналитических результатов.

Cunoașterea conținutului de metale în produsele petroliere prezintă azi o importanță deosebită datorită implicațiilor acestora în prelucrarea lor. Un exemplu îl constituie prezența urmelor de cupru, fier, nichel și vanadiu în fracțiunea de motorine care constituie materia primă pentru procesul de cracare catalitică, prin aceea că pot duce la o alterare selectivă a catalizatorilor folosiți, ceea ce are drept rezultat o scădere a randamentului în benzină. De aici, rezultă necesitatea controlului analitic al materiei prime asupra conținutului acestor metale.

Literatura de specialitate semnalează dozări de metale în țițeiuri și produse petroliere. Printre metodele întrebuințate în acest scop se află și metoda spectrofotometrică de absorbție atomică (S.A.A.) [1—9].

Metoda cea mai rapidă de dozare prin S.A.A. este cea directă din probă fără o prealabilă distrugere a substanței organice. În acest scop proba se diluează cu un solvent adecvat și se atomizează direct în flacără. S e s a k i și col. [9] au dizolvat probele de motorină într-un solvent format dintr-un amestec de 50% xilen, 40% metilizobutilcetonă și 10% metanol, la 60°C, solvent greu de procurat și care urcă mult costul analizei. M ă n o i u și M a n o l i u [6, 7] utilizează drept solvent white-spiritul atît pentru probă, cît și pentru etaloane.

Această lucrare prezintă un studiu comparativ al determinării conținutului de nichel în motorinele utilizate ca materie primă în procesul de cracare catalitică, direct utilizînd ca solvent white-spiritul cît și prin dezagregarea probei și aducerea ei în soluție apoasă, comparîndu-se în același timp determinările prin S.A.A. cu metoda spectrofotometrică cu dimetilglioximă. În metoda directă s-a folosit pentru etalonare naftenatul de nichel, după metoda descrisă de M ă n o i u și M a n o l i u [6, 7].

Partea experimentală

După cum s-a arătat, s-a urmărit dozarea nichelului prin două metode și trei procedee:

a) dozarea spectrofotometrică cu dimetilglioximă (asupra probei mineralizate);

Dr. chim. STELIAN NEAGOE, dr. chim. LUCIA ANTONESCU, ing. EVA TRÎMBIȚAȘU și chim. OCTAV PÎNTEA, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PENTRU NICHEL PRIN METODA SPECTROFOTOMETRICĂ CU DIMETILGLIOXIMĂ

Nr. det.	μg,Ni/cm³ (x)	E, (y)	Prelucrarea datelor
1	0,10	0,030	$n = 8$
2	0,20	0,048	$x = 10{,}85$
3	0,30	0,078	$(\Sigma x)^2 = 117{,}7225$
4	0,50	0,135	$\Sigma x^2 = 35{,}9525$
5	0,75	0,191	$\Sigma y = 2{,}801$
6	1,00	0,263	$\Sigma xy = 9{,}24175$
7	3,00	0,774	$\bar{x} = 1{,}35$
8	5,00	1,282	$A_0 = 0{,}0025;$ $A_1 = 0{,}2563;$ $y = 0{,}0025 + 0{,}2563\,\bar{x}$
			$s = 0{,}00377$
			$s_m = 0{,}00133$
			$s_m \cdot t_k = 7;\ q = 00{,}5 = 0{,}0031571$
			$A_0^x = 0{,}0056;$ $A_0^{xx} = 0{,}00066.$
			$C_0 = \frac{y - 0{,}0025}{0{,}2563};$ $C_1 = \frac{y - 0{,}0056}{0{,}2563};$ $C_2 = \frac{y - 0{,}00066}{0{,}2563}$

$R_m = 1{,}35 \pm 0{,}012 \pm 0{,}89\%;\ P_m = 1{,}12$

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA TRASAREA CURBEI DE CALIBRARE PRIN METODA S.A.A. DIN SOLUȚIE APOASĂ

Nr. det.	Ni, μg/cm³ (x)	E, (y)	Prelucrarea datelor
1	0,10	0,004	$n = 10$
2	0,20	0,006	$\Sigma x = 35{,}85$
3	0,30	0,009	$(\Sigma x)^2 = 1285{,}22;$
4	0,50	0,017	$\Sigma x^2 = 360{,}952;$
5	0,75	0,024	$\Sigma y = 1{,}172$
6	1,00	0,032	$\Sigma xy = 11{,}7878$
7	3,00	0,100	$\bar{x} = 3{,}585$
8	5,00	0,165	$A_0 = 1{,}9064 \cdot 10^{-4}$ $A_1 = 0{,}0326$ $y = 1{,}9064 \cdot 10^{-4} + 0{,}0326\,\bar{x}$
9	10,00	0,325	$s = 3{,}46 \cdot 10^{-3}$
10	15,00	0,490	$s_m = 1{,}096 \cdot 10^{-3}$
			$s_m \cdot t_k = 9;\ q = 0{,}05 = 1{,}98 \cdot 10^{-3}$
			$A_0^x = -7{,}0145 \cdot 10^{-4};$ $A_0^{xx} = 8{,}3208 \cdot 10^{-4};$
			$C_0 = \frac{y - 1{,}9064 \cdot 10^{-4}}{0{,}0326};$ $C_1 = \frac{y + 7{,}0145 \cdot 10^{-4}}{0{,}0326};$ $C_2 = \frac{y - 8{,}3208 \cdot 10^{-4}}{0{,}0326}$

Pentru $y_m = 0{,}1172$, $R_m = \pm 0{,}76\%$, $P = 1{,}31$

b) dozarea prin spectrofotometrie de absorbție atomică asupra probei mineralizate;

c) dozarea prin spectrofotometrie de absorbție atomică, direct după diluarea probei în white-spirit.

Aparatura

— spectrofotometru VSU-2P C. Zeiss Jena R.D.G.

— spectrofotometru de absorbție atomică AAS-1 Carl Zeiss Jena R.D.G.

Trasarea curbelor de calibrare

În scopul trasării curbelor de calibrare s-au folosit două soluții-etalon de bază, și anume:

— soluție apoasă cu un conținut de 0,1 mg Ni/cm³;

— soluție organică cu un conținut de 0,1 mg Ni/cm³, obținută prin dizolvarea cantității corespunzătoare de naftenat de nichel în white-spirit.

Cu ajutorul acestor soluții de bază s-au pregătit trei seturi de etaloane, două în soluții apoase și unul în soluție organică după cum urmează:

Tabelul 3

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA CONSTRUIREA CURBEI DE CALIBRARE PRIN METODA S.A.A. DIN SOLUȚIE ORGANICĂ (NAFTENAT DE NICHEL)

Nr. det.	Ni, μg/cm³ (x)	E, (y)	Prelucrarea datelor	
1	0,10	0,004	$n = 11$	$A_0 = 0{,}0150$
2	0,20	0,006	$\Sigma x = 55{,}85$	$A_1 = 0{,}0528$
3	0,30	0,008	$(\Sigma x)^2 = 3119{,}2225;$	$y = 0{,}0150 + 0{,}0528\,\bar{x}$
4	0,50	0,013	$\Sigma x^2 = 760{,}9525$	
5	0,75	0,020	$\Sigma y = 2{,}786$	$s = 4{,}073 \cdot 10^{-4}$
6	1,00	0,025	$\Sigma xy = 39{,}3705$	$s_m \cdot t_k = 10;\ q = 0{,}05 =$
7	3,00	0,115		$= 2{,}1110$
8	5,00	0,210	$\bar{x} = 5{,}585$	
9	10,00	0,570	$A_0^x = -0{,}014789;$	$A_0^{xx} = 0{,}015211$
10	15,00	0,815	$C_0 = \frac{y + 0{,}0150}{0{,}0528};$	$C_1 = \frac{y + 0{,}01478}{0{,}0528}$
11	20,00	1,000	$C_2 = \frac{y - 0{,}015211}{0{,}0528}$	

Pentru $y_m = 0{,}232$, $R_m = \pm 0{,}85\%$, $P = 1{,}17$

— un set în soluție apoasă cu limitele de concentrații între 0,1 și 5 μg Ni/cm³ pentru metoda cu dimetilglioximă;

— un set în soluție apoasă în limitele de concentrații între 0,1 și 15 μg Ni/cm³ pentru metoda spectrofotometrică prin absorbție atomică cu dezagregarea probei;

— un set în soluție organică cu limitele de concentrații între 0,1 și 20 μg Ni/cm³.

S-a lucrat în baloane cotate de 25 cm³. Concentrația etaloanelor pentru fiecare set este redată în tabelele 1, 2 și 3, în care se prezintă și rezultatele experimentale obținute la trasarea curbelor de calibrare.

La metoda spectrofometrică cu dimetilglioximă s-a lucrat la lungimea de undă de 540 nm; în cazul metodelor spectrofotometrice de absorbție atomică probele s-au fotometrat în flacără la lungimea de undă de 232 nm.

Prelucrarea probelor

Proba de motorină de analizat, de obicei în jur de 200 g se aduce într-o capsulă de porțelan și se încălzește ușor pentru reducerea vîscozității, se adaugă cu atenție 10 cm³ acid sulfuric fumans, se agită cu atenție și se continuă încălzirea pînă la formarea unei mase solide. Se lasă în repaus minimum 12 ore, după care se încălzește din nou pe baia de nisip pînă cînd proba poate fi aprinsă. După arderea și calcinarea reziduului la 450—500°C, se adaugă 2 cm³ (și mai mult dacă este cazul) acid sulfuric concentrat și 1—2 cm³ acid azotic concentrat și se încălzește capsula acoperită pînă la apariția vaporilor albi de SO_3. Dacă proba este gălbuie se continuă oxidarea, cu perhidrol și în final cu acid percloric. Se evaporă la un volum mic și apoi se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³. Soluția astfel obținută servește la dozarea nichelului.

Pentru determinarea nichelului prin metoda spectrofotometrică cu dimetilglioximă, se măsoară 10 cm³ din soluția menționată, se adaugă cîteva picături de fenolftaleină și se neutralizează cu hidroxid de amoniu 25%, lăsînd soluția slab acidă. Se adaugă 10 cm³ soluție de citrat de amoniu 10% și dacă este cazul se răcește. Apoi se adaugă hidroxid de amoniu pînă la obținerea unei colorații slab roz, după care se pun 2—3 picături în exces. Se adaugă în continuare 5 cm³ soluție de dimetilglioximă 1%, se agită și se efectuează apoi trei extracții succesive cu cîte 5 cm³ de cloroform, agitînd de fiecare dată cîte 30 de secunde. Se colectează cele trei extracte cloroformice într-o pîlnie de separare și se spală de două ori cu cîte 5 cm³ HCl 0,5 N agitînd cîte un minut. Extractele apoase se colectează într-un pahar de 50 cm³ și se încălzește pe o baie de apă pentru îndepărtarea urmelor de cloroform. Soluția rămasă se trece cantitativ într-un balon cotat de 25 cm³, se adaugă 1 cm³ apă de brom saturată și se lasă în repaus 15 min. Dacă culoarea galbenă dispare se mai adaugă încă cîteva picături de apă de brom. Se neutralizează soluția cu hidroxid de amoniu pînă cînd dispare culoarea galbenă (a bromului), se adaugă 1 cm³ hidroxid de amoniu în exces și apoi 2 cm³ soluție de dimetilglioximă 1% după care se completează balonul la semn cu apă distilată. Se lasă în repaus 15 min după care se fotometrează la 540 nm.

Pentru determinarea prin spectrofotometrie de absorbție atomică, se atomizează direct în flacără soluția inițial obținută, înregistrîndu-se absorbția la 232 nm.

Pentru determinarea directă, motorina se diluează cu white-spirit și se fotometrează la lungimea de undă de 232 nm.

În tabelul 4 sînt redate rezultatele comparative obținute la analiza a două probe de motorină *A* și *B* pentru care s-au efectuat cîte cinci determinări prin fiecare din procedeele descrise. Se menționează că s-au ales pentru prezentare două probe cu conținut foarte mare de nichel deoarece în mod obișnuit motorinele conțin o cantitate mult mai mică de nichel.

Tabelul 4

DATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE LA DOZAREA NICHELULUI DIN DOUĂ PROBE DE MOTORINĂ, PRIN CELE TREI METODE

Proba	Nr. det.	Ni găsit, p.p.m.		
		Spectrofotom. cu dimetilglioximă	S.A.A. sol. apoasă	S.A.A. direct din probă.
A	1	0,200	0,204	0,208
	2	0,199	0,203	0,210
	3	0,198	0,204	0,206
	4	0,202	0,206	0,208
	5	0,201	0,202	0,211
B	1	0,125	0,129	0,132
	2	0,122	0,130	0,134
	3	0,129	0,138	0,140
	4	0,124	0,128	0,132
	5	0,128	0,130	0,136

Rezultatele obținute au fost prelucrate după metoda Fischer [10]. S-au comparat rezultatele între metode, două cîte două, pentru a se putea constata dacă cele trei procedee nu diferă semnificativ între ele, după cum urmează:

Proba A (cu dimetilglioximă)

Ni, p.p.m.		$\bar{x}-x$	$(\bar{x}-x)^2$
0,200	$n_a = 5$	0,000	0,000000
0,199	$\bar{x}_a = 0,200$	0,001	$1,10^{-6}$
0,198	$\Sigma x_a^2 = 0,20001$	0,002	$4,10^{-6}$
0,202		0,002	$4,10^{-6}$
0,201		0,001	$1,10^{-6}$
$\Sigma x_a = 1,000$			$\Sigma = 1,10^{-5}$

$$s = 0,0015811; \quad s_m = 7,0708 \cdot 10^{-5};$$

$$s_m \cdot t_{k=4;\ q=0,05} = 0,0019628$$

$$R_m = 0,200 \pm 0,00196 \pm 0,98\%; \quad P = 1,02$$

Proba A (prin S. A. A. după mineralizare)

Ni, p.p.m.		$\bar{x}-x$	$(\bar{x}-x)^2$
0,204	$n_b = 5$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
0,203	$\bar{x}_b = 0,20386$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$7,396 \cdot 10^{-8}$
0,204		$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$
0,206	$\Sigma x_b^2 = 0,207681$	0,00214	$4,5796 \cdot 10^{-6}$
0,202		0,00186	$3,4596 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma x_b = 1,0193$			$\Sigma = 8,1523 \cdot 10^{-6}$

$$s = 0,0014276; \quad s_m = 6,3915 \cdot 10^{-4};$$

$$s_m \cdot t_{k=4;\ q=0,05} = 0,0017742$$

$$R_m = 0,204 \pm 0,0017 \pm 0,87\%; \quad P = 1,15.$$

Din cele două serii de rezultate obținute se calculează mai întîi un termen de corecție y:

$$y = (\Sigma x_a + \Sigma x_b)^2/2n = 0,4077572$$

după care se calculează:

$$A = \left(\Sigma x_a^2 + \Sigma x_b^2\right) - y = -6,62 \cdot 10^{-5}$$

$$B = (\Sigma x_a)^2 + (\Sigma x_b)^2 - y/n = 3,72 \cdot 10^{-5}$$

de unde rezultă că $|A-B| = 1,034 \cdot 10^{-4}$

după care se calculează variația erorii experimentale:

$$V_e = (A-B)/2(n-1) = 1,2925 \cdot 10^{-5};$$

Diferența între mediile celor două serii de rezultate este:

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b = 0,00386.$$

Se calculează eroarea-tip a diferenței din relația:

$$\sigma d = \sqrt{2V_e/n} = 0,0022737$$

Cu valorile lui d și σd se poate calcula valoarea experimentală a variabilei t : $t_{exp.} = \sqrt{d/\sigma d} = 1,3029$, care este mai mică decît valoarea variabilei t din tabele: $t_{k=2n-1;\ q=0,05} = 2,262$. Astfel, se ajunge la concluzia că între cele două șiruri de rezultate obținute prin cele două procedee nu există diferențe semnificative sau, astfel spus, rezultatele sînt identice în limita erorilor experimentale.

Proba A (prin S.A.A. direct)

Ni, p.p.m.		$\bar{x}-x$	$(\bar{x}-x)^2$
0,208	$n = 5$	$6,10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
0,210	$\bar{x}_c = 0,2086$	0,0014	$1,96 \cdot 10^{-6}$
0,206		0,0026	$6,76 \cdot 10^{-6}$
0,208	$\Sigma x_c^2 = 0,213886$	0,0006	$3,6 \cdot 10^{-7}$
0,211		0,0024	$5,76 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma x_c = 1,043$			$\Sigma = 1,52 \cdot 10^{-5}$

$$s = 0,0019493; \quad s_m = 8,7177 \cdot 10^{-4};$$

$$s_m \cdot t_{k=4;\ q=0,05} = 0,00242;$$

$$R_m = 0,2088 \pm 0,0024 \pm 1,16\%; \quad P = 0,86.$$

La fel ca și mai sus, se compară șirul de rezultate de aici cu șirul anterior și se obține:

$$y = 0,4253081; \quad A = -0,0037411; \quad B = 5,618 \cdot 10^{-5}$$

$$|A-B| = 0,0037972; \quad V_e = 4,7465 \cdot 10^{-4}; \quad d = 0,00474$$

$\sigma d = 0,0137789$; $t_{exp.} = 0,5865187$. Comparativ cu valoarea lui t din tabele care este: $t = 2,262$, $t_{exp.}$ fiind mai mic rezultă ca și în primul caz, că între aceste două șiruri de rezultate nu există deosebiri semnificative.

În același mod s-au prelucrat și rezultatele obținute cu proba *B*, după cum urmează:

Proba B (cu dimetilglioximă)

Ni, p.p.m.		$\bar{x}-x$	$(x-x)^2$
0,125	$n = 5$	0,0006	$3,6 \cdot 10^{-7}$
0,122	$\bar{x}_a = 0,1256$	0,0036	$1,296 \cdot 10^{-5}$
0,129	$\Sigma x_a^2 = 0,07891$	0,0034	$1,156 \cdot 10^{-5}$
0,124		0,0016	$2,56 \cdot 10^{-6}$
0,128		0,0024	$5,76 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma x_a = 0,628$			$\Sigma = 3,32 \cdot 10^{-5}$

$$s = 0,0028809; \quad s_m = 0,0012883;$$

$$s_m \cdot t_{k=4;\ q=0,05} = 0,0035765;$$

$$R_m = 0,1256 \pm 0,0035 \pm 2,847\%; \quad P = 0,35.$$

Proba B (prin S.A.A. după mineralizare)

Ni, p.p.m.		$\bar{x}-x$	$(\bar{x}-x)^2$
0,129	$n = 5$	0,002	$4 \cdot 10^{-6}$
0,130	$x_b = 0,131$	0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
0,138		0,007	$4,9 \cdot 10^{-5}$
0,128	$\Sigma x_b^2 = 0,102253$	0,003	$9 \cdot 10^{-6}$
0,130		0,001	$1 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma x_b = 0,655$			$\Sigma = 6,4 \cdot 10^{-5}$

$$s = 0,004; \quad s_m = 0,0017888;$$

$$s_m \cdot t_{k=4;\ q=0,05} = 0,0049658$$

$$R_m = 0,131 \pm 0,0049 \pm 3,79\%; \quad P = 0,26.$$

$$y = 0,1646089; \quad A = -0,3457719; \quad B = 7,29 \cdot 10^{-5}.$$

$$|A - B| = 0,3458448; \quad V_e = 0,0432306; \quad d = 0,0054;$$

$$\sigma d = 0,1314999;$$

Se găseşte $t_{exp.} = 0,2026$, valoare mai mică decît cea a lui t din tabele: $t = 2,262$.

Rezultă că între cele două şiruri de rezultate obţinute prin cele două procedee nu există diferenţe semnificative.

Proba B (prin S.A.A. direct)

Ni, p.p.m.		$\bar{x}-x$	$(\bar{x}-x)^2$
0,132	$n = 5$	0,0028	$7,84 \cdot 10^{-6}$
0,134	$\bar{x}_c = 0,1348$	0,0008	$6,4 \cdot 10^{-7}$
0,140		0,0052	$2,704 \cdot 10^{-5}$
0,132	$\Sigma_c^2 = 0,0909$	0,0028	$7,84 \cdot 10^{-6}$
0,136		0,0012	$1,44 \cdot 10^{-6}$
$\Sigma x_c = 0,674$			$\Sigma = 4,48 \cdot 10^{-5}$

$$s = 0,0033466; \quad s_m = 0,0014966;$$

$$s_m \cdot t_{k=4;\ q=0,05} = 0,0041547;$$

$$R_m = 0,1348 \pm 0,0041 \pm 3,08\%; \quad P = 0,32.$$

$$y = 0,1766341; \quad A = 0,0165289; \quad B = 3,61 \cdot 10^{-5};$$

$$|A - B| = 0,0164928; \quad V_e = 0,0020616; \quad d = 0,0038;$$

$$\sigma d = 0,0287165.$$

Se găseşte $t_{exp.} = 0,3637$ care este mai mic, faţă de t din tabele: $t = 2,262$. După cum se vede şi în acest caz nu există diferenţe semnificative între rezultatele obţinute prin cele două procedee.

Concluzii

Prin acest studiu s-a verificat metoda directă de determinare a nichelului, aplicată la motorine, şi se poate afirma cu certitudine că verificarea prin cele trei procedee — spectrofotometric cu dimetilglioximă, metodă foarte laborioasă, S.A.A. după mineralizare şi prin S.A.A. direct (în solvent organic) — conduce la rezultate practic identice. Determinarea directă este extrem de simplă şi operativă. Mai mult, prin metoda cu dimetilglioximă, legea Lambert-Beer-Bouguer nu este respectată decît într-un domeniu foarte strîns de concentraţii, între 0,1—5,0 μg Ni/cm³ comparativ cu metoda directă prin S.A.A. unde domeniul este mult mai larg (0,1—20 μg Ni/cm³), putîndu-se determina şi concentraţii de 0,05 μg Ni/cm³.

Trasarea curbelor de calibrare se face cu o precizie de 1,12; 1,31; 1,17, practic identice pentru toate procedeele folosite.

Metodele menţionate mai înainte s-au aplicat la determinarea conţinutului de nichel din uleiuri şi motorine. În tabelul 4 se prezintă, spre exemplificare, conţinutul de nichel din două probe, *A* şi *B*. S-a calculat eroarea relativă medie şi s-a constatat că ea oscilează între 0,87 şi 1,16% pentru proba *A* şi între 2,85 şi 3,79% pentru proba *B*. Se poate afirma că rezultatele se obţin cu o eroare sub ± 4%, deci foarte bună avînd în vedere ordinul de mărime al concentraţiilor ce se determină.

Lucrarea confirmă întru totul aplicabilitatea metodei elaborate de Mănoiu şi Manoliu pentru determinarea directă a metalelor în produse petroliere.

Bibliografie

1. PICKETT, E. E., KOIRZYOHANN, S. R., Spectrochimica Acta **23**, B. nr. 4, feb. 1968. p. 235.
2. MOSTYN, R. A., CUNNINGHAM, A. F., J. of the Inst. of Petroleum, mart. 1967, p. 101.
3. ROBINSON, J. R., Anal. Chim. Acta, **24**, 1961, p. 451.
4. POLUETKOV, N. S., Zavod. Lab., **7**, 1961, p. 830.
5. BURROWS, J. A. şi col., Anal. Chem. **37**, nr. 4, 1965.
6. MĂNOIU, G. M., MANOLIU, C., Rev. Roumaine de Chimie, **24**, 1, 1978, p. 95—98.
7. MĂNOIU, G. M., DUCA, A., MANOLIU, C., KALMUŢCHI, G., Brevet R.S.R. 64109, 1979.
8. IVANOV, V. T., IVANOV, V. P., RYSHOV, V. V., SABITOV, R. R., Zavod. Lab. **45**,, 1979, p. 1012.
9. SESAKI, R., HAGI, S., YAMAMOTO, H., J. Jpn. Pet. Inst., **23**, 1980, p. 210.
10. LACROIX, Y., Analyse chimique-Interprétation des Résultats par le calcul statistique, 1962.

Intrat în redacţie: 22.XI.1982

recenzii

A. ŢĂRÎNĂ, F. URSEANU şi D. S. VASILESCU: **Cartea operatorului din industria lacurilor şi vopselelor.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982, 358 pag.

Cartea operatorului din industria lacurilor şi vopselelor oferă un prilej de împrospătare şi perfecţionare a cunoştinţelor profesionale celor care lucrează, direct, în sectoarele de producţie din industria lacurilor şi vopselelor. Volumul contribuie la îmbogăţirea cunoştinţelor teoretice şi practice, pe linia pregătirii şi perfecţionării continue a operatorilor, la locul de muncă.

În prima parte a lucrării, sînt prezentaţi componenţii principali ai materialelor de acoperire şi se arată clasificarea şi nomenclatura acestora. În continuare, se prezintă materiile prime utilizate la fabricarea lacurilor şi a vopselelor, prepararea şi proprietăţile acestora.

Capitolul al treilea descrie o serie de aspecte teoretice, legate de dispersiile de pigmenţi în lianţi, de tehnologia dispersării pastelor de pigmenţi şi de utilajele specifice procesului de dispersare la fabricarea produselor de acoperire.

Ultimul capitol cuprinde etapele cronologice întîlnite la aplicarea lacurilor şi vopselelor, pregătirea suprafeţelor de vopsit, metodele de aplicare a materialelor peliculogene, formarea şi uscarea peliculelor, precum şi determinarea proprietăţilor acestora.

Sînt arătate o serie de defecţiuni, cauze şi posibilităţi de remediere, atît la fabricarea materialelor de acoperire, cît şi la peliculele rezultate, în urma procesului de vopsire.

Lucrarea se adresează operatorilor tehnicienilor maiştrilor, subinginerilor şi inginerilor care lucrează în întreprinderile de fabricare a lacurilor şi vopselelor, precum şi elevilor care se pregătesc pentru domeniul respectiv.

Cartea poate fi consultată şi de toţi cei interesaţi în unele probleme tratate, cum ar fi capitolul referitor la tehnologia aplicării lacurilor şi vopselelor.

C. LUPEA

IOAN RĂDOI
MARIA NEMEŞ
FRANCISC GOLUMBIOSCHI

Comportarea la coroziune a aliajelor de plumb în mediu de acid sulfuric prin calcularea gradului de pasivitate

C.Z.: 620.193.56: 669.45

Se prezintă un test accelerat pentru aprecierea rezistenţei la coroziune a unor aliaje de plumb în mediu de acid sulfuric, bazat pe calcularea gradului de pasivitate. Rezultatele astfel obţinute coincid cu cele obţinute prin determinări gravimetrice, ceea ce înseamnă că pasivarea este cea care controlează coroziunea aliajelor de plumb în mediul de acid sulfuric.

The paper presents an accelerated test for the evaluation of the corrosion rezistance of some lead alloys in sulphuric acid medium based on the calculation of the passivation degree. The so obtained results are in good agreement with those obtained through gravimetric measurements, which means that it is the passivation that controls the corrosion of lead alloys in sulphuric acid medium.

В работе излагается метод скоростной оценки устойчивости к коррозии свинцовых сплавов в среде серной кислоты, основанный на расчете степени пассивации. Полученные результаты совпадают с теми которые получаются гравиметрическим анализом. Это значит, что именно пассивация контролирует коррозию свинцовых сплавов в сернокислотной среде.

Întrucît pentru obţinerea unor date certe privind comportarea la coroziune a diverselor metale şi aliaje într-un anumit mediu este nevoie de un timp de expunere foarte lung, au fost elaborate o serie de teste accelerate. Chiar dacă ele nu pot furniza date sigure, ca în cazul metodei gravimetrice, rămînînd la stadiul de date orientative sau chiar calitative, ele îşi păstrează importanţa în aprecierea rapidă a comportării la coroziune, mai ales în scop orientativ sau comparativ.

Metoda aplicată în lucrare este un test accelerat, instituit în forma sa simplificată de Tomashov [1], fiind aplicabilă metalelor care în condiţiile de lucru au tendinţa de trecere în stare pasivă. Principiul metodei este ilustrat cu ajutorul figurii 1, figură care redă o diagramă de polarizare. Pentru un metal capabil să se pasiveze în mediul respectiv, curba anodică parţială va prezenta forma caracteristică a unei curbe de pasivare, iar cea catodică parţială — un proces de reducere, de exemplu reducerea oxigenului. În absenţa unui curent exterior, potenţialul staţionar al electrodului, ε_s, va fi acela, pentru care cei doi curenţi parţiali vor fi egali (I_p). Autorul defineşte gradul de inhibiţie anodic, ca fiind:

$$\frac{\Delta\varepsilon_a}{I_p} = \text{tg } \alpha \qquad (1)$$

unde $\Delta\varepsilon_a$ reprezintă polarizarea anodică, adică deplasarea potenţialului de la valoarea potenţialului de echilibru, ε_{ech}, la potenţialul staţionar, ε_s, iar I_p — curentul de pasivare.

Analog se defineşte gradul de inhibiţie catodic:

$$\frac{\Delta\varepsilon_c}{I_p} = \text{tg } \beta \qquad (2)$$

unde $\Delta\varepsilon_c$ reprezintă polarizarea catodică, adică

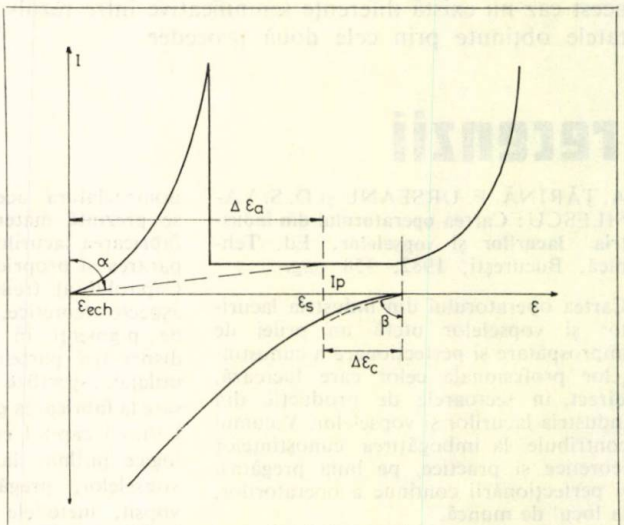


Fig. 1. Calcularea gradului de pasivitate din diagrama de polarizare.

Ing. IOAN RĂDOI, ing. MARIA NEMEŞ şi ing. FRANCISC GOLUMBIOSCHI, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

deplasarea potențialului de la valoarea potențialului reversibil de reducere a oxigenului din mediul de *p*H dat (presupunînd o coroziune de depolarizare cu oxigen).

Din relațiile (1) și (2) rezultă:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta \varepsilon_a}{\Delta \varepsilon_c} \operatorname{tg} \beta \qquad (3)$$

Simplificarea introdusă de Tomashov în metoda prezentată se referă la cazul în care polarizarea catodică se modifică puțin în raport cu cea anodică, motiv pentru care se poate considera tg β—constant. În acest caz gradul de inhibiție anodic, respectiv gradul de pasivitate, poate fi evaluat din raportul $\Delta \varepsilon_a/\Delta \varepsilon_c$. În cazul în care alți factori rămîn constanți (compoziția soluției temperatură ș.a.) gradul de pasivitate definește și rezistența la coroziune. Cu cît gradul de pasivitate este mai ridicat, cu atît rezistența la coroziune este mai bună.

Pentru ilustrarea validității metodei, autorul indică aplicarea sa pentru cazul aprecierii comportării la coroziune a unor metale în mediu de clorură de sodiu [2].

Trebuie specificat că Tomashov exclude filmul de sulfat de plumb ce se formează pe plumb și aliajele sale la imersiune în soluție de acid sulfuric ca făcînd parte din categoria filmelor pasivatoare, considerînd că el protejează printr-un efect de izolare. El își motivează această categorisire prin afirmația că potențialul probei după imersiune nu se deplasează spre valori mai pozitive (spre pasivare), ci din contră, spre valori mai negative. Acest fapt este însă infirmat de S h r e i r [3] care consideră că pasivarea este cea care controlează coroziunea plumbului în soluții de acid sulfuric, ceea ce este sprijinit și de numeroase date experimentale din literatură [4], ca și de cele prezentate în această lucrare.

Procedeu experimental

Pentru efectuarea testărilor electrochimice s-a folosit un ansamblu Princeton Applied Research, (PAR) constînd din Potențiostat/Galvanostat Model 173, cuplat cu un programator Universal 175. După caz, s-a folosit un înregistrator X—Y Hewlett-Packard 7035 B, pentru înregistrarea curbelor curent funcție de potențial, $I = f(\varepsilon)$, respectiv un înregistrator potențiometric Radelkis OH-814—1 pentru înregistrarea curbelor potențial-timp, $\varepsilon = f(t)$.

Celula de coroziune cu o capacitate de circa 1000 cm^3 avea electrodul de lucru confecționat din aliajul de cercetat fie sub formă de disc de suprafața 1 cm^2, pentru înregistrările $\varepsilon = f(t)$, fie sub formă de plăcuțe de dimensiunile 10×10 mm, pentru înregistrările $I = f(\varepsilon)$.

Drept contraelectrod s-au folosit 2 electrozi din grafit, iar drept electrod de referință — un electrod de sulfat mercuros (ESHg) cu lanțul electrochimic Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4, $a_{SO}^{-2}{}_4 = 1$, avînd $\varepsilon = 615$ mV față de electrodul normal de hidrogen (ENH) [5].

Probele supuse testărilor au fost anterior lustruite cu hîrtie abrasivă SiC de finețe crescătoare (de la nr. 240 la nr. 800), spălate cu apă, uscate, fierte în benzen timp de 5 min, spălate în final cu multă apă distilată și uscate.

Testările s-au efectuat la temperatură ambiantă.

Ca mediu corosiv s-a folosit soluție de acid sulfuric $d = 1{,}28$, corespunzînd unui conținut de 472 kg H_2SO_4/m^3.

Probele supuse determinărilor aveau compoziția indicată în tabelul 1.

Determinările experimentale au cuprins trasarea voltamogramelor în domeniul de potențial —1100 mV = + 1875 mV (ESHg), ca și trasarea dependențelor $\varepsilon = f(t)$ pentru primele 30 min de la imersiune liberă a probei în soluția de H_2SO_4.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ALIAJELOR

Nr. crt.	Aliaj	Elemente de aliere					
		Sb	Cu	As	Ag	Se	Sn
1	Aliaj Pb—Sb 10,5% — grătar PAS (+)	10,81	0,064	0,13	0,046	—	—
2	Aliaj Pb—Sb 7,5% — grătar auto	7,06	0,062	0,12	—	—	—
3	Aliaj Pb—Sb 6% — grătar PAS (—)	5,90	—	—	—	—	—
4	Aliaj Pb—Sb 3% — asamblare 150	2,96	0,10	0,044	—	—	0,053
5	Aliaj Pb—Sb 3% — accesorii	2,40	—	—	—	—	—
6	Aliaj Pb—Sb—Se	2,30	0,05	0,08	—	0,012	—
7	Pb electrolitic	—	—	—	—	—	—

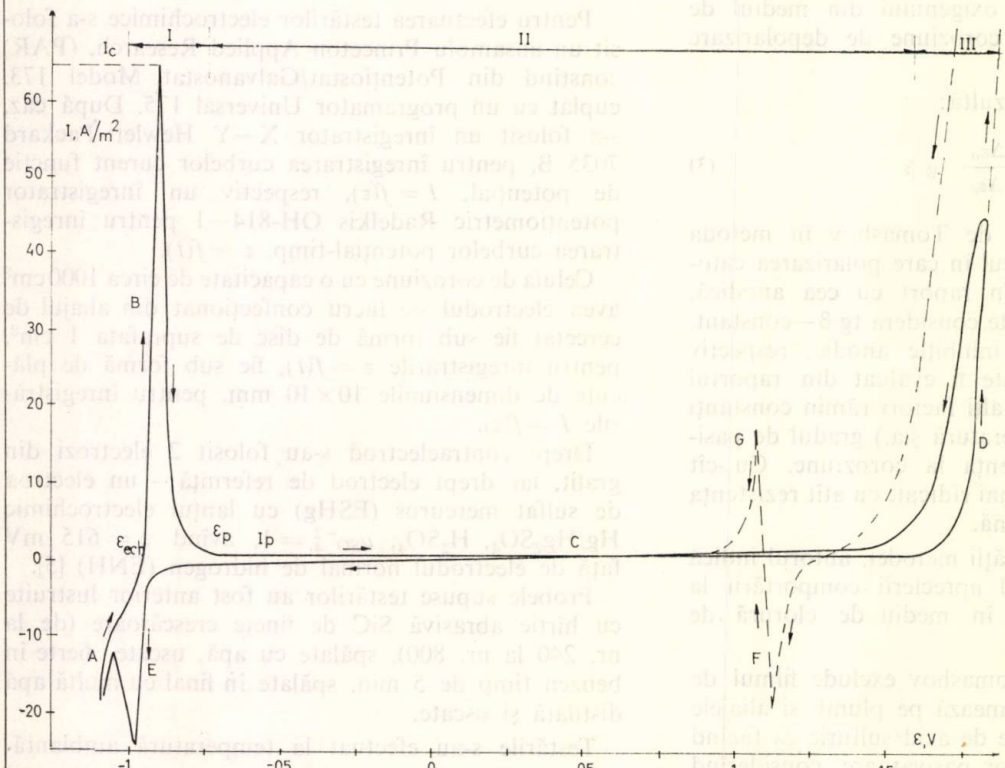


Fig. 2. Voltamogramă pentru plumb electrolitic în soluție de H_2SO_4 (d=1,28), viteza de baleiaj 10 mV/s. Domeniul de polarizare:
(—) — 1100 mV ⇄ +1810 mV;
(— — —) — 1100 mV ⇄ +1875 mV.

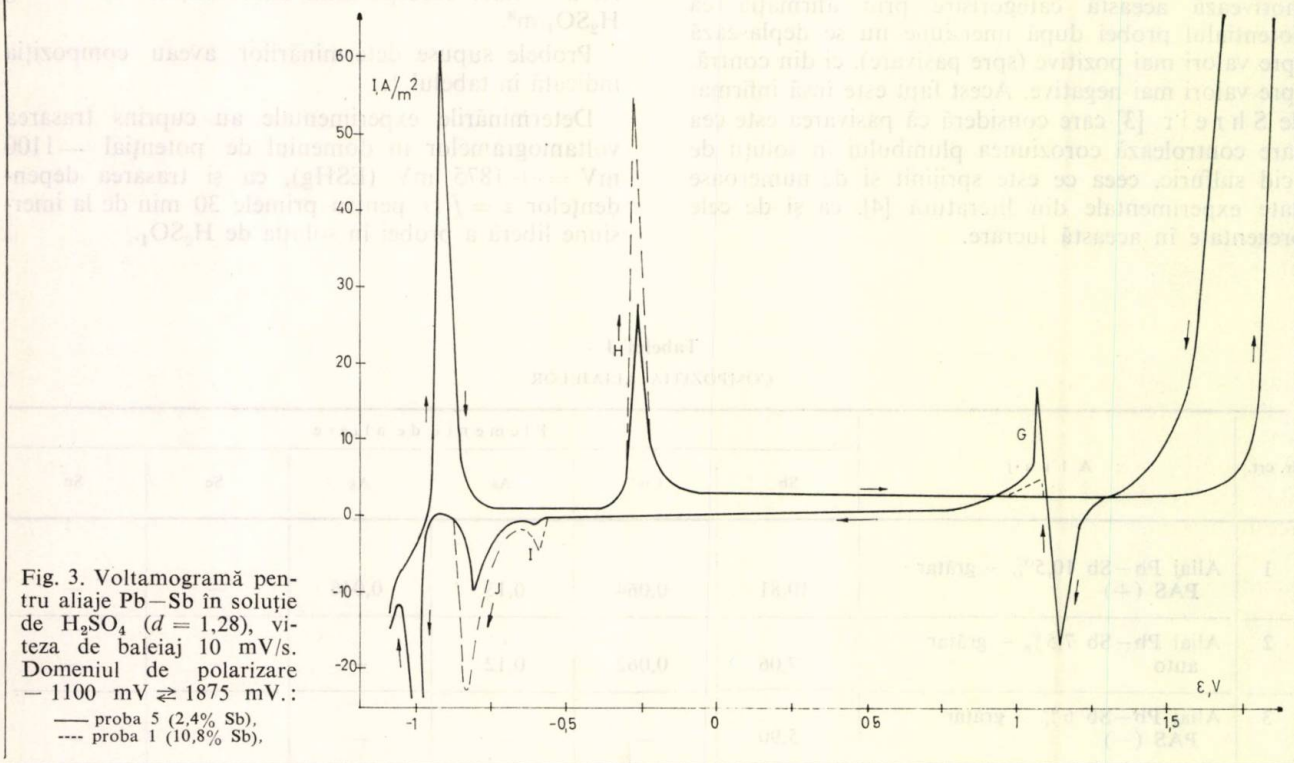


Fig. 3. Voltamogramă pentru aliaje Pb—Sb în soluție de H_2SO_4 (d = 1,28), viteza de baleiaj 10 mV/s. Domeniul de polarizare — 1100 mV ⇄ 1875 mV.:
—— proba 5 (2,4% Sb),
---- proba 1 (10,8% Sb).

Rezultate experimentale și calculate

Figura 2 reprezintă o voltamogramă obținută pentru o probă din plumb electrolitic (proba 7) în domeniul de potențial —1 100 mV ⇄ + 1 810 mV (curba plină) și respectiv —1 100 mV ⇄ + 1 875 mV (curba întreruptă), iar figura 3 voltamograme pentru două aliaje Pb—Sb. Mersul anodic al polarizării prezintă forma caracteristică curbelor de pasivare în care se disting cele 3 domenii: activ (I), pasiv (II) și desfășurarea altei reacții anodice (III).

Picurile, respectiv domeniile care apar în voltamograme au fost interpretate în conformitate cu potențialele standard, cu supratensiunile ce pot apărea și cu observațiile fizice referitoare la starea supra-

feței electrodului de lucru, ca datorîndu-se următoarelor procese [6]:

— curentul catodic A — descărcării hidrogenului:

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \qquad \varepsilon^0 = -615 \text{ mV}^* \qquad (4)$$

— picul anodic B — formării sulfatului de plumb alb-gri, afînat:

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e \qquad \varepsilon^0 = -971 \text{ mV} \qquad (5)$$

— domeniul pasiv C — oxidării plumbului:

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e \qquad \varepsilon^0 = -740 \text{ mV} \qquad (6)$$

cu formarea unui strat de sulfat de plumb întunecat, de aderență puternică, a cărui acțiune protectoare (pasivatoare) se îmbunătățește cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive.

— curentul anodic D — descărcării oxigenului:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O \qquad \varepsilon^0 = 614 \text{ mV} \qquad (7$$

iar la extinderea polarizării spre valori mai pozitive și formării bioxidului de plumb:

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$$
$$\varepsilon^0 = 1070 \text{ mV} \qquad (8)$$

— Picul catodic *E* — reducerii sulfatului de plumb, conform desfășurării inverse a reacției (5).

— Picul catodic *F* — reducerii bioxidului de plumb, conform desfășurării inverse a reacției (8).

— Picul anodic *G* — oxidării plumbului de sub pelicula de bioxid de plumb redus.

În cazul aliajelor Pb—Sb au apărut în plus picurile H, I și J. Ele se datoresc:

— picul anodic *H* — oxidării stibiului, probabil după:

$$2Sb + 3H_2O \rightarrow Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e$$
$$\varepsilon^0 = -463 \text{ mV} \qquad (9)$$

— picurile *I* și *J* unor reacții de reducere a compușilor stibiului, cu participarea, respectiv formarea unor produse de hidroliză.

Prezența stibiului reduce și picul *G*, al oxidării plumbului sub filmul de sulfat, dovedind prin aceasta și efectul favorabil al prezenței stibiului asupra coroziunii aliajelor de plumb [7].

Pentru domeniul de potențial — 1 100 mV ÷ —700 mV s-au trasat pentru toate probele curbe de polarizare pe o scară de potențial mărită, în vederea determinării potențialului de echilibru, ε_{ech}. S-a găsit că acesta se situează în jurul valorii de -960 ± 10 mV, corespunzînd foarte bine cu valoarea potențialului standard pentru reacția (5). Deviațiile ce ar trebui să apară în conformitate cu relația lui Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{PbSO_4}}{a_{Pb} \cdot a_{SO_4^{2-}}} = -0{,}971 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{PbSO_4}}{a_{Pb} \cdot a_{SO_4^{2-}}}$$

ca urmare a faptului că $a_{SO_4^{2-}}$ — este foarte puțin mai mare ca 1, iar a_{Pb} scade puțin în aliaje, nu depă-

* Potențialele standard prezentate în lucrare au fost exprimate față de electrodul de referință utilizat, prin $\varepsilon^0(ESHg) = \varepsilon^0(ENH) - 615$ (mV).

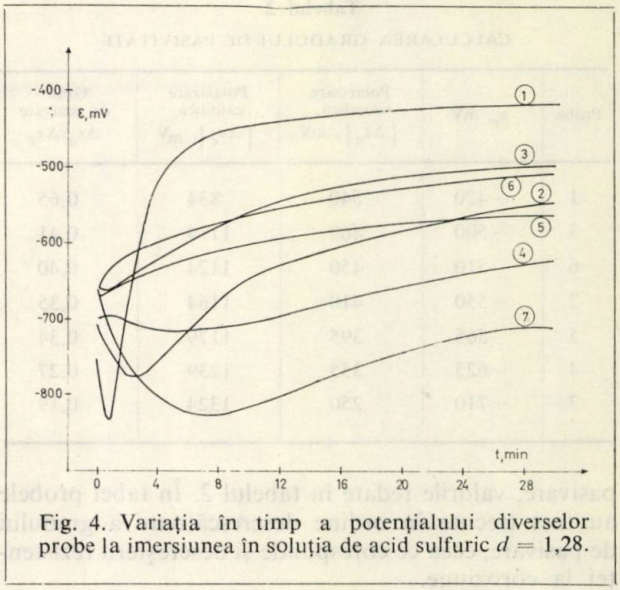


Fig. 4. Variația în timp a potențialului diverselor probe la imersiunea în soluția de acid sulfuric $d = 1{,}28$.

șesc cîțiva milivolți, fiind acoperite de erorile experimentale de determinare a potențialului.

Știut fiind că la potențiale cu numai 59 mV mai pozitive decît ε_{ech}, curba experimentală $I = f(\varepsilon)$ poate fi echivalată curentului anodic parțial, ea poate servi la aprecierea stării staționare ce se stabilește la imersiunea plumbului și aliajelor sale în soluții de acid sulfuric. Aceasta se întîmplă la acel potențial staționar (ε_s), pentru care avem egalitatea curentului anodic parțial cu cel catodic parțial, acesta din urmă fiind reducerea oxigenului.

Potențialul de pasivare (ε_p) care caracterizează transferul strict activ/pasiv la oțeluri inoxidabile, servind ca și criteriu de apreciere a rezistenței la coroziune, nu se poate stabili în cazul plumbului și aliajelor sale, unde acest transfer este continuu, între starea complet activă și complet pasivă existînd un stadiu intermediar în care viteza de dizolvare este micșorată, dar încă ridicată față de starea pasivă [3]. Din examinarea curbelor de polarizare se poate doar aprecia că starea pasivă era deja instalată pentru toate probele la un potențial de —800 mV.

Toate probele prezentau în momentul imersiunii un potențial situat între —750 și —650 mV, ceea ce indică pasivarea probei la simpla ei introducere în soluția de acid sulfuric, în conformitate cu figura 3. Potențialul, după o eventuală scurtă deplasare spre valori mai negative, continuă apoi să se deplaseze spre valori mai pozitive, mai întîi mai repede, apoi mai încet, atingîndu-se o valoare stabilă abia după un timp foarte lung (uneori de zeci de ore).

Din acest motiv, s-a luat în considerare pentru aplicarea metodei descrise, valoarea potențialului staționar care se stabilește după 30 min (figura 4) constatînd că după acest timp pantele modificării de potențial se micșorează foarte mult.

Luînd pentru potențialul staționar, ε_s, valorile potențialelor ce se stabilesc după 30 min., pentru potențialul de echilibru, ε_{ech} valoarea de 960 mV, pentru potențialul reversibil de reducere a oxigenului valoarea +614 (considerînd că activitatea ionilor H^+ în soluția de acid sulfuric $d = 1{,}28$ diferă puțin de 1) s-a găsit pentru $\Delta\varepsilon_a$, $\Delta\varepsilon_c$, respectiv gradul de

Tabelul 2

CALCULAREA GRADULUI DE PASIVITATE

Proba	ε_s, mV	Polarizare anodică, $\lvert\Delta\varepsilon_a\rvert$, mV	Polarizare catodică, $\lvert\Delta\varepsilon_c\rvert$, mV	Grad de pasivare $\Delta\varepsilon_a/\Delta\varepsilon_c$
1	−420	540	834	0,65
3	−500	460	1114	0,41
6	−510	450	1124	0,40
2	−550	410	1164	0,35
5	565	395	1179	0,34
4	−625	335	1239	0,27
7	−710	250	1324	0,19

pasivare, valorile redate în tabelul 2. În tabel probele au fost trecute în ordine descrescătoare a gradului de pasivare, ceea ce corespunde și descreșterii rezistenței la coroziune.

Discutarea rezultatelor și concluzii

Ordinea aliajelor privind rezistența la coroziune indicată de metoda prezentată în lucrare corespunde în măsură satisfăcătoare cu ordinea indicată de metoda gravimetrică, aplicată acestui grup de aliaje [8], constatîndu-se o singură inversiune, între aliajul 1 și 6. Totodată se constată o concordanță perfectă între ordinea aliajelor privind rezistența la coroziune indicată de metoda prezentată în lucrare și cea indicată de metoda coulometrică adaptată și aplicată de autori aceluiași set de aliaje [9].

Trebuie precizat că fiind vorba de teste accelerate (de scurtă durată), rezultatele lor sînt doar calitative. Ele permit însă o apreciere rapidă a rezistenței relative la coroziune într-un set de aliaje pe bază de plumb-stibiu.

Concordanța găsită între metoda de apreciere a comportării la coroziune a aliajelor de plumb prin calcularea gradului de pasivitate și celelalte metode de evaluare a coroziunii constituie o importantă dovadă că pasivarea este cea care controlează coroziunea plumbului în soluții de acid sulfuric.

Bibliografie

1. TOMASHOV, N. D. Zavodskaya Laboratoriya, **10**, 1951, p. 1207.
2. TOMASHOV, N. D. „Theory of corrosion and protection of metals", Edition Revolutionaria, Institute del Libro, 1963, p. 330.
3. SHREIR, L. L. „Corrosion", George Newnes Limited, London, 1965, p 462.
4. GRÄFIN, H. și KURON, D. Werkstoffe und Korrosion, **21**, 1970. p. 3.
5. DOBOS, D. „Electrochemical Data", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New-York, 1975, p. 265.
6. LATIMER, W. M. „Okislitelnîie sostoiania elementov i ih potentiali v vodnih rastvorah", Izdatelstvo innostrannoi literaturi, Moskva, 1954.
7. MAHATO, B. K., J. Electrochem. Soc., **126**, 1979, p. 365.
8. GOLUMBIOSCHI, F., RĂDOI, I. și NEMEȘ, M. Bull. I.P.T., 27, (41), fasc. 2, 1982, p. 71.
9. NEMEȘ, M., GOLUMBIOSCHI, F., RĂDOI, I. Rev. Chim., **34**, nr. 12, 1983,

Intrat în redacție: 22.I.1983

recenzii

M. RUSANOVSCHI și A. DRAGNEA; **Analiza chimică textilă. Vol. II**, Ed. Tehnică, București, 1982, 273 pag.

Apariția acestei cărți completează gama metodelor de analiză și caracterizare a fibrelor textile, materie primă a cărei calitate este un factor important, pentru dezvoltarea producției textile.

Scopul lucrării este de a duce la crearea unei metodologii unice de măsurare, care să fie declarate ca metodă oficială de taxare standardizată. Aceasta impune cunoașterea metodelor de măsurare obiectivă a fibrelor textile naturale și chimice, asigurîndu-se, astfel, realizarea unei structuri sortimentale variate și a unei producții cu maximum de eficiență tehnică și economică.

Cartea are un caracter practic, aplicativ, prezentarea fiecărei metode de analiză și caracterizare fiind însoțită de descrierea aparaturii și a metodologiei de lucru, urmînd șablonul manualelor analitice de laborator uzuale. În cadrul bibliografiei consultate de autori, se evidențiază cîteva lucrări analitice consacrate. Materialul prezentat este structurat în cadrul a cinci capitole distincte.

Primul capitol este afectat determinării parametrilor de calitate a fibrelor de lînă și descrie procedeele de măsurare obiectivă a calității, necesare pentru stabilirea valorii tehnice a acestor fibre. Astfel, sînt descrise modul de prelevare statistică și pregătirea probelor pentru analiză, determinarea randamentului și a conținutului de cenușă, calculul și exprimarea rezultatelor etc.

Capitolul 2 face prezentarea metodelor utilizate pentru stabilirea indicatorilor de calitate a fibrelor celulozice naturale (in, cînepă, bumbac) și a fibrelor obținute prin procedee chimice.

Capitolul următor, căruia i se afectează cel mai mare spațiu, cuprinde analiza chimică cantitativă a diferitelor amestecuri binare și ternare de fibre. Metodele prezentate sînt specifice controlului curent al fabricației și sînt cu atît mai necesare, cu cît industria textilă reintroduce în circuit o parte din fibrele obținute prin folosirea deșeurilor.

Capitolul 4 prezintă metodele de determinare a indicatorilor valorii de utilizare a materialelor textile, iar ultimul capitol tratează măsurarea, verificarea și controlul materialelor textile, în procesul prelucrării. În acest capitol, se acordă ponderea cuvenită măsurării, verificării și controlului materialelor textile în procesul prelucrării și, în special, metodelor de evaluare a eficacității finisării produselor textile. Tehnicile de măsurare prezentate călăuzesc cu multă claritate activitatea de control a calității operațiilor de prelucrare și, mai ales, de finisare, pe baza cunoașterii integrității structurale și a purității chimice a fibrelor. Cunoașterea problemelor legate de finisare este de mare importanță, deoarece scopul unei finisări este acela de idealizare a textilelor, ceea ce înseamnă conferirea prin finisare a proprietăților dorite, care le lipsesc.

Prin tematică și formă de prezentare, această carte este adresată personalului de execuție din laboratoarele de analiză chimică textilă, dar poate fi utilă și specialiștilor din acest domeniu.

D. ȘOTCĂ

scurte comunicări

ADALGIZA CIOBANU, ANCA NICOLAE, IOAN SĂNDULESCU, EUGENIA STĂNCULESCU

Metode de sinteză a acetatului de octil

Acetatul de octil — substanță identificată în plante, în unele uleiuri volatile — datorită proprietăților odorante, se utilizează în industria cosmetică [1].

Cele mai utilizate metode de sinteză pentru obținerea acetatului de octil descrise în literatură [2—4] folosesc alcoolul octilic și acidul acetic sau anhidrida acetică, în prezență de catalizatori. Dintre catalizatorii utilizați se menționează acidul sulfuric, acidul percloric, acidul *p*-toluensulfonic, trifluorură de bor sau amestecuri de acid sulfuric, acizi organici. În procedeele continue de esterificare se întrebuințează cu rezultate interesante rășini schimbătoare de ioni [2].

Îndepărtarea apei din sistem poate avea loc fie sub formă de amestec azeotrop cu benzen sau toluen, fie — în unele cazuri — cu ajutorul unor săruri anhidre de cupru, fier, zinc etc.

Studiile privind cinetica reacției de esterificare au arătat că activitatea catalizatorului descreşte în ordinea: acid sulfuric, acid *p*-toluensulfonic, acid benzensulfonic și acid ß-naftilsulfonic. Esterificarea în prezența unor rășini schimbătoare de ioni de tip Dowex 50W, KU-1 sau KU-2 are loc cu un randament mai mic decît în cazul acidului sulfuric, dar rășina prezintă o selectivitate mai mare. În cazul utilizării tetrafluorurii de siliciu, randamentele în acetat de octil sînt numai de 30—40%, iar în prezență de anhidronă reacția are loc rapid, formîndu-se esterul cu un randament de 80—85% [3].

Randamente mai ridicate, ca, de exemplu, 60—80%, în acetat de octil se obțin prin tratarea halogenurii de octil cu acetat de potasiu fie în mediu de dimetilformamidă, fie în eter, în prezență de piridină [5].

Randamente de peste 90% în acetat de octil se obțin în cazul reacției dintre bromura de octil cu acetat de mercur în mediu de acid acetic [6].

De asemenea, halogenurile la alchil reacționează cu unele amide la 170—270°C, formînd esteri (randament 50%). Astfel, acetamida, prin tratare cu clorură de octil, în prezență de acid clorhidric, formează acetatul de octil [7].

O altă metodă de obținere a acetatului de octil o constituie reacția de transesterificare [8, 9]. Acetatul de etil, prin tratare cu alcoxid de tipul $(n\text{-}C_8H_{17}O)_4LiAl$, formează acetatul de octil, cu un randament de 26—30%. Randamentul în produs în cazul acestei reacții variază în funcție de timp [9].

Studiile experimentale prezentate în această lucrare au urmărit sinteza acetatului de octil din anhidridă acetică și alcool octilic în prezența unor rășini schimbătoare de ioni indigene, de la Întreprinderea chimică-Dudești și Combinatul Chimic-Victoria.

În vederea stabilirii condițiilor de lucru pentru obținerea unor randamente de reacție cît mai bune, s-au studiat următorii parametri: raportul reactanților, tipul de catalizator, temperatura și timpul de reacție.

Din încercările efectuate rezultă necesitatea unui exces de anhidridă acetică; valori ridicate ale randamentului de reacție (> 80%) se obțin pentru rapoarte molare alcool octilic: anhidridă acetică de 0,5: 0,75 și 0,5:1.

Ceilalți parametri care condiționează procesul de esterificare au fost studiați la un raport constant de reactanți, și anume alcool octilic: anhidridă acetică 0,5: 0,75.

Unele rezultate sînt trecute în tabelul 1. Datele experimentale conduc la concluzia că temperatura optimă de lucru este în funcție de tipul catalizatorului folosit. În cazul utilizării rășinii schimbătoare de ioni Vionit CS 32 și CS 32 U, temperatura optimă este de 70°C, iar pentru Daction CS, de 130—140°.C Din datele prezentate în tabelul 1, rezultă randamente de peste 85%, la un timp de reacție de 4—6 ore.

Acetatul de octil obținut a fost analizat prin metode fizico-chimice (cromatografie gaz-lichid și spectroscopie în IR).

Analiza gaz-cromatografică s-a realizat pe un aparat Wily Gide, folosind o coloană cu umplutură polietilenglicol 400 (carbowax 400) pe cromosorb P. Probele-etalon formate din alcool octilic și acetat de octil au indicat o separare bună a componentelor. S-au măsurat timpii de retenție și s-au comparat cu datele din literatură. La analiza acetatului de octil s-a obținut un singur pic caracteristic pentru ester.

Acetatul de octil se prezintă sub forma unui lichid incolor, plăcut mirositor avînd următoarele constante: temperatura de fierbere 206—207°/760 mm Hg (105 — 106°/11mmHg), $n_D^{20} = 1,4188$, $d^{20} = 0,9529$.

În spectrul în IR, acetatul de octil prezintă pe lîngă o serie de benzi caracteristice scheletului hidrocarbonat și absorbții intense atribuite grupării ester (υC = O la 1748—1750 cm^{-1} și υC—O la 1185 — 1190 cm^{-1}.

Tabelul 1

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ACETATULUI DE OCTIL ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRII DE REACȚIE

Nr. crt.	Catalizator	Timp de reacție, h	Temperatura, °C	Randamentul în acetat de octil, %
1	Vionit CS 32	3	70	83
2	Vionit CS 32 U	3	70	81,2
3	Vionit CS 32	4	70	85
4	Vionit CS 32 U	4	70	85,9
5	Vionit CS 32	6	70	90
6	Vionit CS 32 U	6	70	91
7	Vionit CS 32 U	6	110	85
8	Daction CS	3	130—140	84
9	Daction CS	4	130—140	89,3
10	Daction CS	6	130—140	91

Partea experimentală

Sinteza acetatului de octil

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, termometru și refrigerent se introduc 0,5 moli alcool octilic, 0,75 moli anhidridă acetică și 2g rășină schimbătoare de ioni cu caracter acid. Amestecul se încălzește sub agitare la temperatura indicată în tabelul 1. Produsul de reacție răcit se toarnă în 200 ml apă, se separă rășina prin decantare, iar stratul esteric se separă. Stratul organic se spală cu apă, cu o soluție 10% carbonat de sodiu pînă la neutralizare, apoi cu apă. Produsul se usucă pe sulfat de magneziu anhidru și se distilă la presiune scăzută. Randamentele de reacție sînt trecute în tabelul 1.

Concluzii

Cercetările se referă la sinteza acetatului de octil din anhidridă acetică și alcool octilic, folosind drept catalizator rășină schimbătoare de ioni indigenă (forma acidă) de tipul Daction CS și Vionit CS 32 și 32 U. În reacția de esterificare s-au studiat parametrii: raportul reactanților, tipul catalizatorilor, timpul și temperatura de reacție.

Folosirea drept catalizator al rășinii schimbătoare de ioni Vionit CS 32 și 32U scoate în evidență randamente de reacție de peste 85% la temperaturi de lucru de 70°C, iar pentru rășina Daction CS, intervalul de temperatură de 130—140°C.

Timpul optim de reacție, în cazul catalizatorilor menționați, este de 4—6 ore. Acetatul de octil a fost analizat prin metode fizico-chimice (cromatografie gaz-lichid și spectroscopia în IR).

Bibliografie

1. * * * Ullmanns-Encyklopädie der tehnischen Chemie: Urban & Schwarzenberg — München, Berlin **14**, 1963 p 764.
2. * * * Houben — Weyl. Methoden der Organischen Chemie, **VIII**, Georg Thieme, Verlag Stuttgart, 1952, p. 510.
3. LORENZ, A., GROSSE, O., FEHLAUER. E. și ZITTER, M. Brevet R.D.G., 106822 (Cl CO 7c). 1974; Chem. Abst. **82**, 1975, P 11619 W.
4. ZHDANOV, YU, A., DOROFEENKO, G. M. și KOVOLCHENKO, G. A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R **114**, 1962, p. 1050.
5. SHIGEO, J., ZENICHI. J. și KENICHIE, F., Kogyo Kagaka Zasshi **69**, 1966 p. 641; Chem. Abstr. **66**, 1967, 10537 m.
6. KILLOP, A. W. și FORD, M. E., Tetrahedron **30**, 1974, p 2467.
7. JOYCE, R. M. Brevet S.U.A. 2,375 301, 1945, Chem. Abstr. **39**, 1945, 33045.
8. SHALOM, S. și MELVIN, S. N., J. Amer. Chem. Soc **78**, 1956, p. 5416.
9. STAPP, P. R. și ROBJOHN, N., J. Org. Chem. **24**, 1959, p 1798.
10. MC. NOIR, H. M. și BONELLY, E. J., Basic gaz — chromatografy, Ed. Berkeley, California, 1968.

Dr. chim. ADALGIZA CIOBANU, dr. chim. ANCA NICOLAE, dr. chim. IOAN SĂNDULESCU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. EUGENIA STĂNCULESCU, Școala medie din Alexandria.

Intrat în redacție: 19.X.1982

Tîrgul internațional de la Leipzig, 1983

Între 4 și 8 septembrie a.c. a avut loc ediția de toamnă a Tîrgului de la Leipzig, manifestare internațională de prestigiu, care și-a cîștigat un renume binemeritat, promovînd, sub tradiționalul motto: „Pentru comerț mondial neîngrădit și progres tehnic", dezvoltarea pe plan mondial a industriei și a cuceririlor științei și tehnicii din lumea întreagă.

Reunind peste 6 000 de expozanți și personalități ale vieții economice internaționale din peste 60 de țări, tîrgul a oferit și de această dată posibilitatea etalării bazei tehnico-materiale, oglindirii profilului economic și a ritmului de dezvoltare și modernizare tehnologică a producției tuturor statelor.

Ediția de toamnă din acest an a fost organizată pe următoarele domenii principale și grupe de specialitate: chimie, instalații chimice, mașini pentru prelucrarea materialelor plastice, mașini pentru industria textilă și confecții, mașini pentru industria poligrafică, vehicule, tehnică medicală, produse farmaceutice, articole de sport și camping.

La această ediție, oferta tehnică internațională a demonstrat, ca și la ediția de primăvară, rolul raționalizării și al automatizării proceselor tehnice și tehnologice, desfășurîndu-se sub deviza „Eficiență programată cu ajutorul microelectronicii". În acest context, a rezultat că factorul hotărîtor al creșterii productivității este microelectronica, prezentă în toate sectoarele, la un număr și mai mare de produse și procedee comparativ cu anul precedent.

Industria chimică a fost unul dintre sectoarele cele mai mari și mai bine reprezentate în cadrul Tîrgului, prin participarea a 22 de țări, care au expus pe o suprafață de circa 28 000 m². Prezența atît de numeroasă din acest sector a făcut ca produsele etalate să se remarce printr-o mare varietate și o calitate deosebită.

Țara noastră, și de această dată, a fost prezentă cu o gamă variată de produse noi, cu parametri tehnici superiori, din domeniile chimiei, construcțiilor de mașini, industriei ușoare, industriei lemnului ș.a. 11 întreprinderi de comerț exterior românești au etalat o amplă paletă de produse tehnice și bunuri de consum în patru pavilioane din incinta Tîrgului și în standurile amenajate în centrul orașului. În standurile rezervate chimiei, Chimimport-export și Danubiana au expus produse chimice organice și anorganice, antidăunători, insecticide, materiale plastice, rășini sintetice, fire și fibre chimice, detergenți, coloranți, lacuri, îngrășăminte, cauciuc sintetic și articole tehnice din cauciuc, negru de fum, anvelope. ș.a. În standul din centrul orașului au predominat exponatele din domeniul medicamentelor, produselor cosmetice, săpunurilor și produselor chimice de uz casnic. Paleta de produse românești a oglindit înaltul nivel de dezvoltare a sectorului de chimie, suscitînd interesul specialiștilor și al vizitatorilor.

Standul românesc a fost vizitat de tovarășii Erich Honecher, secretar general al C.C. al P.S.U.G., președintele Consiliului de Stat al R.D.G., Villi Stoph, președintele Consiliului de miniștri, și alți conducători de partid și de stat din R.D.G., care au făcut aprecieri la adresa exponatelor.

Calitatea produselor românești expuse în cadrul Tîrgului a fost recunoscută. La această ediție, instalația de nitrurare în plasmă, „Nitrion 10" a fost distinsă cu Medalia de aur și s-a bucurat de aprecierea unanimă a specialiștilor și vizitatorilor.

Țările socialiste au avut participări reprezentative, concretizate în expoziții pe domenii sau colective.

Uniunea Sovietică, cel mai mare expozant din rîndul țărilor socialiste, a organizat o expoziție colectivă, la care au participat 24 de întreprinderi de comerț exterior, care au expus produse din cele mai diverse ramuri industriale. Oferta a fost deosebită, mai ales în ceea ce privește instalațiile chimice și vehiculele. În domeniul chimiei, întreprinderile de comerț exterior Soiuzchimexport și Rosnoimport au oferit produse rezultate din prelucrarea țițeiului, lubrifianți, materii prime pentru industria de fibre chimice, cauciucuri sintetice, materiale plastice și elastomeri, produse clorosodice, petrochimice, coloranți, bunuri de consum din materiale plastice etc. R.S. Cehoslovacă, reprezentată de 24 de întreprinderi de comerț exterior, a expus o bogată paletă, predominînd oferta de instalații chimice și de vehicule. În sectorul chimiei, Chemapol-Praga a oferit, printre altele, produse chimice organice și anorganice, intermediari organici, rășini sintetice, materiale plastice, coloranți organici și auxiliari pentru industria textilă, substanțe chimice pure, produse farmaceutice, iar Petrimex-Bratislava, a expus auxiliari pentru cauciuc, glicoli, oxizi, amine, îngrășăminte, antidăunători ș.a. Pe o suprafață expozițională extinsă, R.P. Ungară a fost reprezentată la Tîrg, în sectorul chimiei, prin întreprinderile de comerț exterior Chemolimpex și Mineralimplex, care au etalat un bogat sortiment de uleiuri și produse ale industriei extractive miniere, granule-suport pentru antidăunători, zeoliți naturali ca adaos pentru furaje, făină de dolomită pentru industria de vopsele, materiale plastice, cauciuc și sticlă, precum și un filtru „Perfil", auxiliar pentru industria alimentară și pentru fabricile de bere. Din R.P. Bulgaria, întreprinderile de comerț exterior Chimimport și Mineralagro au prezentat materii prime chimice, cauciuc sintetic, materiale plastice și semifabricate, coloranți și uleiuri minerale. Firme din R.S.F. Iugoslavia care în mod tradițional participau în sectorul chimiei, au fost prezente și în sectorul de tehnică medicală, Întreprinderile Kemikalija Zagreb și Hemcijska Industrija Pancevo au expus totodată produse agrochimice, ambalaje din materiale plastice, produse chimice etc. Polonia a avut o participare mai mare decît la alte ediții ale Tîrgului, Întreprinderea de Comerț Exterior Cieck expunînd, printre altele, coloranți, produse din cauciuc, sulf.

Republica Democrată Germană, țara-gazdă, a deținut un loc important printre țările participante. Toate combinatele și întreprinderile de comerț exterior au fost prezente la Tîrg, oferta R.D.G.

caracterizîndu-se prin calitate și o mare cantitate de produse noi sau perfecționate, tehnică modernă de comandă, o largă gamă de produse ale industriei chimice, acoperind toate sectoarele producției chimice. Ceea ce trebuie menționat este faptul că din exponatele prezentate aproape fiecare a 3-a mașină pentru industria textilă și fiecare a 2-a mașină pentru prelucrarea materialelor plastice era dotată cu dispozitive microelectronice. VEB Petrochemisches Kombinat Schwedt, cel mai mare exportator de produse chimice din R.D.G., a expus produse de calitate rezultate din prelucrarea țițeiului și a cărbunelui și a oferit licențe pentru finisarea produselor din țiței. VEB Chemiekombinat Bitterfeld a expus produse noi și îmbunătățite, incluzînd coloranți organici, înălbitori optici, auxiliari pentru textile, detergenți pentru curățarea geamurilor, pentru spălarea perdelelor și o gamă variată de vopsele pentru piele. VEB Kombinat Chemische Werke Buna a expus materiale plastice și elastomeri, aditivi pentru materiale plastice și produse semifinite din elastomeri. VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht" a oferit produse rezultate la prelucrarea cărbunelui, a țițeiului și regenerarea catalizatorilor. Se remarcă preocuparea specialiștilor pentru automatizarea proceselor chimice prin utilizarea în tot mai mare măsură a microcalculatoarelor. VEB Kombinat Agrochemie, cel mai important combinat de produse agrochimice din R.D.G., a expus ca noutăți Piasolan, pentru conservarea produselor cosmetice, și Metasol — pentru finisarea amidonului din cartofi, pentru producerea unor substanțe de bază pentru agenți de spălare și care poate constitui materia primă de bază în producerea unor fosfați speciali destinați industriei sticlei. VEB Chemiefaserkombinat Schwartza „Wilhelm Pieck" a expus fibre pentru textile, de calitate superioară, iar VEB Synthesewerk Schwarzheide, Kombinat SYS, a prezentat produse din poliuretan. VEB Kombinat Plast- und Elastverarbeitung a expus circa 300 de produse din materiale plastice și elastomeri pentru diferite utilizări. VEB Fotochemisches Kombinat Wolfen a oferit gama de produse ORWO — filme foto cinematografice, benzi de magnetofon și de calculator ș.a.

Țările în curs de dezvoltare, deși participă în majoritate în sesiunile din primăvară ale Tîrgului, la această ediție și-au etalat cu succes rezultatele înregistrate în ceea ce privește dezvoltarea industriei, participînd cu precădere în standuri pe domenii, îndeosebi în sectoarele textile și îmbrăcăminte, produse alimentare, articole chimice pentru uz casnic, cosmetice și farmaceutice.

Larga participare a țărilor capitaliste industrializate, care au expus cele mai reprezentative produse ale concernelor, asociațiilor industriale și întreprinderilor de comerț exterior, demonstrează interesul pentru această manifestare. Franța a fost una dintre țările cel mai bine reprezentată la Tîrg (firmele Rhône Poulenc, Peugeot, Citroen, MAN) cu participare, în special, în domeniul construcțiilor de instalații chimice și în sectorul de chimie fină. Printre altele, au expus materii prime chimice, materiale plastice, fibre textile, substanțe pentru protecția plantelor, produse farmaceutice. Printre cei 30 de expozanți din Austria se amintesc VEW Chimie Linz și Steyr Daimler Puch, care în domeniul chimiei au oferit produse chimice, îngrășăminte, antidăunători, aditivi, plastifianți, fibre și spume poliuretanice, auxiliari, materii prime chimice. Expozanții din R.F.G., printre care BASF, Bayer, Hoechst, Degussa, au fost prezenți aproape în toate sectoarele, atenția fiind reținută de produsele etalate în secțiunile chimie, instalații chimice și mașini pentru materiale plastice, produse cosmetice și medicamente. Gama de produse a fost variată conținînd produse organice și anorganice, produse chimice finite, rășini pentru diverse utilizări, cauciuc sintetic, poliuretani, coloranți ș.a. Din Belgia, întreprinderi cunoscute, ca Solvay & Cie S.A. și Nouvelle S.A. Anilac, au oferit chimicale, materiale plastice, aditivi, aromate, solvenți, produse agrochimice, intermediari chimici. Montedison, Italia, a prezentat intermediari pentru fibre textile, solvenți, catalizatori, peroxizi organici, politetrafluoretilenă. Suedia a expus produse chimice de bază, materii prime pentru materiale plastice, substanțe pentru dirijarea proceselor biologice ș.a. Firmele Ciba-Geigy și Sandoz — Elveția, au expus coloranți, pigmenți, produse chimice pentru industria textilă și pentru alte ramuri industriale, produse farmaceutice, produse chimice cu conținut de fluor, adezivi, antioxidanți, produse agrochimice, materiale plastice. Casele de comerț japoneze au participat, în special, în sectorul de instalații chimice. Din Anglia, firme și întreprinderi de renume au expus o bogată gamă de produse chimice organice și anorganice, coloranți, pigmenți, rășini, produse petrochimice, agrochimice, farmaceutice și cosmetice. Au mai participat, de asemenea, companii și firme din Olanda, S.U.A., Finlanda și Norvegia.

Tîrgul de la Leipzig a oferit și de această dată o bază fundamentală pentru schimburi de experiență tehnico-științifică, pentru desfășurarea unor ample tranzacții comerciale și a unui vast program de manifestări tehnico-științifice. Majoritatea simpozioanelor tehnice și a conferințelor expuse au adus un aport de informații asupra eficacității microelectronicii. În acest sens, un deosebit interes l-a suscitat simpozionul internațional „ERAM — toamna '83" pe tema: „Raționalizare și automatizare eficiente cu ajutorul microelectronicii", la care au participat un număr mare de specialiști.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția producției mondiale de sulf și de acid sulfuric

Conform datelor statistice publicate anual de compania British Sulphur, producția mondială de sulf sub toate formele a scăzut, în anul 1981, cu 800 000 t, ceea ce reprezintă o reducere de 1,4%, față de anul 1980, și de 0,5%, față de anul 1979.

În producția mondială de sulf a anului 1981, producția de sulf elementar a fost de 62%, față de 63–64%, în cei doi ani anteriori. Aceasta se datorește faptului că producția de sulf elementar a scăzut, în anul 1981, cu 2,8%, față de anul 1979, în timp ce producția de sulf din pirită a crescut cu 3,5%, în aceeași perioadă.

În tabelul 1 se indică evoluția producției mondiale de sulf în mii tone pe zone geografice.

În ceea ce privește evoluția consumului mondial de sulf, acesta a scăzut, în anul 1981, cu 1,5 mil. t., respectiv, cu 2,6%, față de anul 1980. Pe zone, consumul total de sulf al țărilor capitaliste a scăzut, în anul 1981, cu 4,9%, în comparație cu anul 1980, în timp ce consumul total de sulf al țărilor socialiste a crescut, în aceeași perioadă, cu 2,5%, așa încît, în anul 1981, ponderea consumului țărilor socialiste, în consumul mondial de sulf, a crescut la 32%, față de 31%, cît a fost în anii 1979 și 1980.

În tabelul 2 se indică în mii tone consumul mondial de sulf pe zone geografice.

În ceea ce privește producția mondială de acid sulfuric, aceasta a scăzut, în anul 1981, cu 3,2 mil. t, respectiv, cu 2,3%. Această scădere se datorește faptului că, în țările capitaliste, producția de acid sulfuric a scăzut cu 4,4 mil. t, respectiv, cu 5,3%, în timp ce, în țările socialiste, producția de acid a crescut cu 1,2 mil. t, respectiv, cu 2,9%.

În tabelul 3 se indică evoluția producției mondiale de acid sulfuric, în perioada 1979-1981, exprimată în mii tone acid sulfuric 100%, pe zone geografice.

În ceea ce privește consumul mondial de acid sulfuric, acesta a scăzut, în anul 1981, cu 2,3%, respectiv, cu 3,2 mil. t, datorită exclusiv faptului că în țările capitaliste consumul de acid sulfuric, destinat industriei de îngrășăminte, a scăzut, în anul 1981, cu 4 mil. t față de anul 1980, în timp ce consumul de acid sulfuric, pentru alte scopuri, a rămas staționar, la 63,4 mil. t. În țările socialiste, în schimb, consumul de acid sulfuric destinat industriei de îngrășăminte a cunoscut, anul 1981, o creștere cu 900 000 t, respectiv, cu 4,3%.

În tabelul 4, se indică evoluția consumului mondial total și pentru îngrășăminte, în mii tone acid sulfuric 100%, pe zone geografice, în perioada 1979–1981.

În anul 1982, situația pe piața sulfului a fost și mai grea, datorită atît recesiunii industriale, tot mai puternică, de pe piața țărilor capitaliste, cît și cerinței reduse de îngrășăminte fosfatice, consumatoare de acid sulfuric. Astfel, în primele 11 luni ale anului 1982, țările vest-europene au importat din Polonia, Canada, S.U.A., Mexic și Franța 3,32 mil. t, față de 4,48 mil. t., în anul 1981.

Într-o situație tot atît de grea, se află și acidul sulfuric, care, în Anglia, de exemplu, a marcat o scădere a consumului de 9%, pe primele trei trimestre ale anului 1982, în comparație cu perioada similară din 1981, iar pentru anul 1983, nivelul consumului se apreciază că va fi și mai coborît, în întreaga Europă de Vest.

În S.U.A., în anul 1982, s-a remarcat cea mai brutală scădere a producției de sulf, extras prin procedeul Frasch, în luna noiembrie ea atingînd 274 000 t, cu 190 000 t mai mică decît în luna ianuarie, situație în care, pe primele 11 luni ale anului 1982, a atins 3,93 mil. t sulf, cu 1,93 mil. t sub producția atinsă în aceeași perioadă a anului 1981. De altfel și consumul de sulf din S.U.A., pe primele 11 luni ale anului 1982, nu a depășit 80% din cel realizat în aceeași perioadă a anului 1981. Aceste scăderi de consum, și în mod corespunzător de producție, se datoresc, în principal, scăderii producției de îngrășăminte fosfatice, care numai în perioada iulie-noiembrie 1982, a fost cu 22% mai mic decît în aceeași perioadă a anului 1981, cele mai mari scăderi de producție remarcîndu-se la superfosfatul concentrat, 24%, și la fosfatul monoamonic, 14%. Producția de acid fosforic a scăzut, în aceeași perioadă, cu 5%. Autoritățile de resort prevăd că, în afara exploatărilor de sulf și a instalațiilor de îngrășăminte fosfatice închise în anul 1982, în acest an, se vor închide alte instalații. Printre acestea, se enumeră cinci instalații de acid sulfuric, cu o capacitate totală de producție de 1,6 mil. t/an, care s-au închis la începutul acestui an, „pînă cînd condițiile economice vor permite redeschiderea lor". În această conjunctură, o serie de noi investiții, axate pe obținerea de îngrășăminte fosfatice, aparținînd companiei Chevron Chemical, au fost sistate. Dar efectele crizei economice nu se resimt numai în America de Nord și în țările vest-europene. În Oceania, consumul de sulf, în primele 11 luni ale anului 1982, a atins 554 000 t, față

Tabelul 1

	1979		1980		1981	
	sulf total	din care sulf elementar	sulf total	din care sulf elementar	sulf total	din care sulf elementar
Total mondial din care:	54 120	34 429	54 626	34 661	53 856	33 482
Europa de Vest	7 658	3 664	7 795	3 694	7 654	3 610
Africa	826	44	875	44	954	38
Asia	4 380	2 525	4 403	2 480	4 004	2 043
Oceania	211	14	181	14	185	14
America de Nord	19 865	16 782	19 659	16 708	19 618	16 532
America Latină	2 739	2 499	2 590	2 457	2 693	2 439
Țări socialiste	18 425	8 900	19 015	9 264	18 748	8 806

Tabelul 2

	1979	1980	1981
Total mondial din care:	54 894	55 708	54 256
Europa de Vest	11 499	10 882	10 376
Africa	2 982	3 121	3 445
Asia	4 913	5 043	4 853
Oceania	1 042	1 054	921
America de Nord	15 411	15 999	14 802
America Latină	2 212	2 459	2 284
Ţări socialiste	16 835	17 150	17 575

Tabelul 3

	1979	1980	1981
Total mondial din care:	137 699	143 008	139 776
Europa de Vest	27 723	27 122	26 036
Africa	8 348	9 039	9 434
Asia	12 421	12 829	12 717
Oceania	2 796	2 853	2 577
America de Nord	41 049	43 991	40 798
America Latină	5 571	5 890	5 739
Ţări socialiste	39 791	41 284	42 474

Tabelul 4

	1979		1980		1981	
	total	pt. îngrăşăminte	total	pt. îngrăşăminte	total	pt. îngrăşăminte
Total mondial din care:	138 400	76 200	143 200	79 800	140 100	76 700
Europa de vest	28 400	12 000	27 200	12 000	25 600	11 200
Africa	7 700	6 000	9 100	7 200	9 600	7 200
Asia	12 200	6 400	12 200	6 400	12 200	5 500
Oceania	2 800	2 200	2 900	2 300	2 800	2 200
America de Nord	41 400	25 700	44 100	25 700	41 300	24 600
America Latină	5 700	3 200	6 400	3 600	6 400	4 300
Ţări socialiste	40 000	20 500	41 300	20 800	42 200	21 700

Tabelul 5

	semestrul I 1982	semestrul II 1982	semestrul I 1983
Canada	110—113	110—113	98—100
Polonia	125—140	115—120	110—120
S.U.A.	125—135	110—115	108—110
OrientulMijlociu	123—130	112—120	102—108

Tabelul 6

	semestrul I 1982	semestrul II 1183	semestrul I 1983
Porturi din nord-vestul Europei (lichid)	146—152,5	146—150	135—138
Porturi din nord-vestul Europei (solid)	122—135	118—125	108—120
Porturi mediteraneene (solid)	132—150	123—135	108—123
Porturi din sud-estul Asiei (solid)	125—160	125—140	115—125
Porturi America Latină	140—160	118—140	108—125

de 694 000 t în aceeaşi perioadă a anului 1981. În celelalte zone geografice, consumul s-a menţinut, în 1982, la nivelul anului 1981, sau a marcat uşoare creşteri, care, însă, pe ansamblu, nu au compensat scăderile realizate în zonele puternic industrializate.

Reducerea consumurilor a avut repercusiuni şi asupra pieţii sulfului, aşa cum rezultă din tabelul 5, în care se indică, în dolari/t, evoluţia preţului sulfului în condiţii f.o.b. port exportator.

Preţurile sulfului, livrat franco port beneficiar, în dolari tona, în condiţii c&f, au evoluat în aceeaşi perioadă conform abelului 6.

Excedentul de producţie şi lipsa acută de consumatori a dus la situaţia ca sulful să se ofere şi la preţuri mai reduse, chiar decît cele menţionate iar apariţia unor noi producători de sulf, din zona Golfului Persic (Arabia Saudită şi Jubail), au făcut ca vechii producători să-şi piardă o parte din pieţele de desfacere tradiţionale. Astfel, Canada a pierdut piaţa Indiei şi Marocului şi, parţial, piaţa Braziliei şi a Africii de Sud.

Sulphur 146/1983: ECN, 1064 1065/1983.

M.L.

Evoluţia producţiei şi consumului de materiale plastice în ţările capitaliste

Problema excedentului de producţie de materiale plastice din ţările capitaliste şi, în special, de polietilenă de mare densitate şi de policlorură de vinil s-a făcut tot mai resimţită, în anul 1981, ca urmare a crizei economice generale din ţările capitaliste care, printre alte efecte, a dus şi la stagnarea producţiei în industrie şi construcţii, principalele sectoare consumatoare de materiale plastice. Astfel, de exemplu, în primul semestru al anului 1981, în ţările vest-europene consumul total de materiale plastice a scăzut, comparativ cu aceeaşi perioadă a anului 1980, cu 10%, din care, la polietilenă de densitate mare şi la policlorură de vinil, cu 16%. În această situaţie, indicele de utilizare a capacităţilor de producţie în industria de materiale plastice a ţărilor vest-europene nu a depăşit, în primul semestru al anului 1981, 60%.

În tabelul 1 se indică, în mii tone, evoluţia producţiei de materiale plastice, în principalele ţări capitaliste, în perioada 1979—1981.

În ceea ce priveşte polietilena, producţia acesteia a scăzut, în principalele ţări capitaliste, în anul 1980, cu 9—10%, iar pentru anul 1981, scăderile de producţie se apreciază a fi şi mai importante.

Tabelul 1

	1979	1980	1981 (semestrul I)
Polietilenă			
S.U.A.	5 807	5 262	3 292
Japonia	2 165	1 860	852
R. F. Germania	1 591	1 400	600
Olanda	624	626	—
Italia	731	748	316
Polipropilenă			
S.U.A.	1 742	1 590	1 083
Japonia	1 023	927	—
R. F. Germania	250	200	104
Italia	266	231	114
Franța	202	211	—
Anglia	250	200	—
Policlorură de vinil			
S.U.A.	2 276	2 270	1 655
Japonia	1 592	1 430	600
R. F. Germania	1 088	953	480
Franța	783	783	370
Anglia	447	349	—
Italia	697	672	288

Exportul de polietilenă din aceste țări manifestă, de asemenea, tendința de scădere, iar importul, în anul 1981, nu l-a depășit pe cel atins în 1980.
Într-o situație similară se află și polipropilena. Producția de policlorură de vinil a scăzut, în anul 1980, în principalele țări capitaliste, cu 12—13% iar, în anul 1981, reducerea producției a fost și mai pronunțată, în special în Italia și Japonia.

Chem. Tech. 2, 1983

M.L.

Unele tendințe în industria petrochimică vest-europeană

La sfîrșitul primului semestru al anului 1983, în industria petrochimică vest-europeană s-a manifestat o ușoară tendință de redresare, atît din punctul de vedere al creșterii cererilor de produse finite (și în special de polimeri) cît și al prețurilor produselor finite oferite de cumpărători, care tind să se apropie de cele solicitate de producători, pentru a asigura un beneficiu minim.
Această tendință a generat noi prognoze în legătură cu evoluția consumului de produse petrochimice în actualul deceniu, în care se apreciază că indicele mediu anual de creștere a consumului de produse petrochimice în țările vest-europene va fi de 1,5—2,0%.
Pe piața nord-americană, experții din S.U.A. apreciază că indicele mediu de creștere a consumului de produse petrochimice pînă la sfîrșitul acestui deceniu va fi de 4—4,5% anual.
Pentru a compara consumul de produse petrochimice din țările vest-europene cu cele din S.U.A., s-a ales ca exemplu reprezentativ evoluția consumului de etilenă, în mii t, după cum rezultă din tabelul 1.
Experții vest-europeni prevăd indicii de consum mai mici și, după părerea noastră, mai realiști, și datorită extinderii rapide a producției de polietilenă liniară de joasă densitate, care, avînd proprietăți fizico-mecanice superioare, va înlocui pentru aceleași utilizări cantități importante de polietilenă convențională, cu consumuri mai reduse de etilenă.
De altfel, situația industriei petrochimice vest-europene, în anul 1982, a fost extrem de proastă. Aceasta s-a reflectat atît prin scăderea consumului și în mod corespunzător a producției de fibre sintetice, cît și prin scăderea producției și a consumului de materiale plastice în raport cu anul 1981.

Tabelul 1

Anul	S.U.A.	Europa de vest
1940	120	—
1945	320	—
1950	650	160
1955	1 360	750
1960	2 470	1 900
1965	4 310	5 600
1970	8 250	7 700
1975	9 300	11 150
1980	12 450	12 000
1985	14 600	13 000
1990	17 500	

Conform unui raport recent publicat de Asociația industriilor de materiale plastice din Europa, producția și vînzările producătorilor vest-europeni de materiale plastice au evoluat în anii 1981—82, în mii t, așa cum se arată în tabelul 2.

Tabelul 2

Produsul	Producție		Vînzări	
	1981	1982	1981	1982
Polietilenă de joasă densitate	3 746	3 667	3 749	3 729
Polietilenă de mare densitate	1 553	1 542	1 604	1 559
Polipropilenă	1 665	1 818	1 657	1 770
Polistiren	1 213	1 235	1 239	1 248
Policlorura de vinil	3 222	3 307	3 277	3 352

Din examinarea acestui tabel rezultă că, pe ansamblu, nivelul producției totale de materiale plastice în 1982 s-a menținut același în comparație cu anul anterior, creșterile mici la polipropilenă, polistiren și policlorură de vinil fiind compensate de reducerile de producție la cele două sorturi de polietilenă. Același lucru s-a întîmplat și cu consumul altor materiale plastice.
În ceea ce privește prețurile pieței de polimeri în cursul trimestrului II/1983, s-a observat o ușoară creștere a acestora și, respectiv, o apropiere mai mare dintre acestea și cele dorite de producători pentru realizarea unei producții eficiente, în condiții satisfăcătoare pentru producători. O comparație între aceste două categorii de prețuri, prețurile pieței și cele dorite de producători este indicată în tabelul 3 în mărci vest-germane/kg.
Desigur, prețurile de livrare variază de la o țară la alta și de la o perioadă la alta, dar, în comparație cu anul trecut, acestea au marcat o ușoară tendință de creștere care, dacă se va menține, (și experții apreciază că da) la sfîrșitul acestui an se va realiza o redresare a industriei petrochimice vest-europene. Acest optimism este confirmat și de tendința investirii de noi capitaluri în industria petrochimică pentru a o moderniza și extinde. Astfel, grupul de stat italian ENI a programat noi investiții în valoare de 1,1 mrd. dolari, din care majoritatea se va cheltui în industria petrochimică, iar grupul olandez ARCO construiește noi instalații pentru rășini poliuretanice, pentru alcool butilic terțiar și pentru propilenoxid. De asemenea, în colaborare cu compania Lummus, acest grup construiește instalații pentru fabricarea *p*-fenilendiaminei și a tetraftalildiclorurii pentru un nou tip de fibre sintetice. În paralel, același grup construiește și o instalație de polifenilen tereftalamidă cu o capacitate de 10 000 t/an. Această fibră, denumită aramidă, este în echivalent greutate de circa 5 ori mai rezistentă decît oțelul și rezistă la coroziunea majorității agenților chimici.

Tabelul 3

Produsul	Prețul pieței	Prețul dorit de producători
Polietilena de înaltă densitate:		
— pentru injecție	2,05—2,15	2,4
— pentru extrudere	2,45—2,55	2,55—2,65
— pentru suflare	2,10—2,25	2,50
Polietilenă liniară de joasă densitate	1,85—1,9	2,10
Polietilenă de joasă densitate	1,62—1,65	1,75
Polipropilena:		
— pentru rafie	1,75—1,80	2,0
— pentru injecție	1,85—1,95	2,20
— copolimeri	2,15—2,40	2,60
Polistirenul:		
— de uz general	2,10—2,15	2,30—2,35
— rezistent la șoc	2,20—2,30	2,45
Policlorură de vinil:		
— pentru conducte	1,35—1,45	1,50—1,65

Compania britanică British Petroleum investește 28,5 mil. lire pentru modificarea instalației de cracare de la Grangemouth cu o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă pentru a putea folosi ca materie primă pentru obținerea etilenei 200 000 t etan din gazele naturale ce se extrag din Marea Nordului, în loc de fracțiuni petroliere, situație în care costul etilenei se reduce.

Aceste exemple enumerate și multe altele neenumerate, nu trebuie însă să ducă la concluzia că toate instalațiile petrochimice din vestul Europei funcționează la plină capacitate și că conjuncturа din industria petrochimică vest-europeană este extrem de favorabilă unei expansiuni similare celei pe care a avut-o cu un deceniu și jumătate în urmă.

Astfel, compania britanică ICI și-a închis în luna iunie instalația de 40 000 t/an propilenoxid și cea de 10 000 t/an propilenglicol întrucît propilenoxidul se obținea prin vechiul procedeu via clorhidrină care, datorită cheltuielilor legate de protecția mediului înconjurător a devenit total nerentabilă și a trebuit să fie dezafectată. În Franța, instalația de piroliză de la Feyzin de lîngă Lyon cu o capacitate de producție de 280 000 t/an etilenă a fost închisă, la 1 iulie 1983, datorită excedentului de capacitate de etilenă realizat în sudul Franței. Închideri de instalații petrochimice continuă să aibă loc și în S.U.A., astfel compania Shell a închis, în cursul primului semestru al anului 1983, o instalație de 320 000 t/an clorură de vinil monomer și o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă, ambele amplasate la Norco în statul Louisiana, în vederea reducerii pierderilor companiei cu (170 mil. dolari) ce ar fi fost atinse prin continuare funcționării lor în acest an. Cu acest prilej s-au desființat 1 200 locuri de muncă. În anul 1982, compania Shell Chemicals a pierdut pe ansamblu 25 mil. de dolari față de 1981 cînd a avut un beneficiu de 24 mil. dolari. Pentru redresarea situației financiare a companiei, în afara celor două instalații închise, compania a mai închis în acest an o instalație de alcool izopropilic și acetonă de 91 000 t/an, amplasată în California, precum și o instalație de hidrodezalchilare de 47 000 t/an benzen amplasată în Texas.

Din datele expuse, aparent contradictorii, nu se desprinde decît o singură concluzie și anume că, în perioada actuală, în care excedentul de capacități de producție este uriaș, dezvoltarea industriei petrochimice este condiționată de aplicarea unor procedee cu eficiență sporită ce se întrevede a fi realizate pe următoarele căi:

— folosirea unor materii prime mai ieftine;

— folosirea unor catalizatori care să asigure randamente mai mari și respectiv producții mai mari cu instalațiile existente;

— folosirea mai rațională a energiei prin reducerea consumurilor specifice energetice pe tona de produs finit;

— găsirea unor procedee care să permită obținerea unor cantități cît mai mici de subproduse și valorificarea superioară a acestora;

— reducerea costurilor de fabricație și prin reducerea cheltuielilor legate de prevenirea poluării mediului înconjurător. Numai prin reducerea efectivă a costurilor de fabricație produsele finite ale industriei petrochimice (materiale plastice fibre sintetice etc.) pot fi livrate fără pierderi la prețurile pe care piața acestora le poate suporta.

Un exemplu caracteristic acestor tendințe, deși poate nu cel mai reprezentativ, îl constituie noul procedeu olandez elaborat de compania DSM pentru prepararea 2-pirolidona din acrilonitril și acid cianhidric. Pînă în prezent 2-pirolidona se obținea fie printr-o sinteză Reppe din acetilenă și formaldehidă urmată de reducerea la 1—4 butandiol, închiderea ciclului la gamabutirolactonă și reacția acesteia cu amoniac. Un alt procedeu, mai nou, pornește de la anhidrida maleică, care după hidrogenare este tratată cu amoniac, cu formare de 2 pirolidonă.

Ținînd seama de indicele redus de utilizare a capacităților de producție de acrilonitril, ca urmare a reducerii masive a consumului de fibre sintetice pe piața vest-europeană și în mod special de fibre poliacrilonitrilice, precum și de faptul că în fabricația acrilonitrilului (din propilenă și amoniac) rezultă ca deșeu acidul cianhidric s-au căutat soluții pentru valorificarea celor două produse. Pe această linie s-au elaborat și aplicat industrial un procedeu în care în prezența trietilaminei drept catalizator, acrilonitrilul se condensează cu acidul cianhidric cu formare de dinitril al acidului succinic. Acesta este hidrogenat selectiv la unul din capete cu formare de nitril al acidului γ-aminobutiric. Acest produs este hidrolizat cu apă, proces în timpul căruia are loc și închiderea ciclului la 2-pirolidonă. Condensarea acrilonitrilului cu acid cianhidric are loc la presiunea atmosferică și la temperatura de 70°C.

Trietilamina folosită drept catalizator este reciclată prin distilare. Gradul de conversie a acidului cianhidric este de peste 99%, iar selectivitatea reacției la dinitrilul acidului succinic față de acrilonitril sau de acidul cianhidric este de peste 98%.

Dinitrilul acidului succinic separat prin distilare este hidrogenat în mediu de amoniac lichid ca solvent. Drept catalizator se folosește nichelul pe suport. Procesul de hidrogenare decurge în condiții adiabatice la temperaturi de 80—100°C, căldura de reacție fiind preluată prin evaporarea parțială a amoniacului.

Hidrogenarea decurge practic cantitativ, selectivitatea la nitrilul acidului γ-aminobutiric fiind de 85%.

Hidroliza nitrilului acidului γ-aminobutiric decurge la temperatura de 210°C sub presiune. Atît gradul de conversie cît și selectivitatea la 2-pirolidonă sînt de 100%.

Purificarea produsului finit decurge printr-o serie de distilări succesive rezultînd un produs cu o puritate de minimum 99,8%. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tonă de 2-pirolidonă sînt următoarele:

— acrilonitril, kg	795
— acid cianhidric, kg	405
— hidrogen, kg	66
— trietilamină, kg	2,5
— nichel, kg	0,2
— apă de proces, m³	2,2
— abur de înaltă presiune, t	4,8
— abur de presiune medie, t	1,2
— abur de joasă presiune, t	0,8
— energie electrică, kWh	250
— apă de răcire, m³	300
— amoniac debitat, t	0,2

Autorii afirmă că noul procedeu duce la un cost al 2-pirolidinei cu 37% mai redus decît procedeul Reppe, și cu 18% mai ieftin decît cel ce pornește de la anhidrida maleică.
Consumul mondial actual de 2-pirolidonă este relativ redus și estimat la circa 14 000 t/an, principalul consumator fiind N-vinil-2-pirolidonă, monomerul necesar obținerii polivinil-pirolidonei dar, se apreciază că există perspective pentru extinderea utilizării 2-pirolidonei și în alte domenii.
Pentru industria petrochimică acest exemplu deși apare modest din punctul de vedere al tonajului producției, constituie o cale concretă de valorificare a acidului cianhidric rezultat ca subprodus la fabricarea acrilonitrilului și, de ce să nu recunoaștem, și de valorificarea superioară a acrilonitrilului chiar, dacă aceasta se face pentru moment în cantități mici.

ECN 1079, 1080, 1081/1983; Hydroc. Proc. 4/1983

M.K.

Tendințe în industria îngrășămintelor cu azot

Conform datelor publicate de British Sulphur Corporation în revista Nitrogen nr. 144 din iulie—august 1983 exportul mondial cu îngrășăminte cu azot a scăzut în anul 1981—1982 cu 10,8% față de anul anterior, atingînd 11,4 mil.t N. Pe zone geografice, exportul de îngrășăminte cu azot a crescut în anul 1981—1982 cu 24,5% în țările socialiste est-europene, în timp ce, în țările vest-europene, acesta a scăzut cu 8,3% față de anul 1980—1981. Exportul de îngrășăminte cu azot a țărilor din America de Nord a scăzut în aceeași perioadă cu 19,3%. Din importul total mondial de îngrășăminte cu azot 37,5% au fost preluate de către Asia, principalele țări importatoare fiind India și China. În tabelul 1 se indică, în milioane tone N, evoluția importului și exportului cu îngrășăminte cu azot pe zone grografice.
Conform datelor preliminare ale aceleiași companii, publicate în aceeași revistă, producția mondială de amoniac a scăzut în anul 1982 cu 2,9% în comparație cu anul 1981, respectiv de la 78,4 mil. t N la 76,2 mil. t N. Această scădere se datorește, în principal, închiderii a numeroase instalații pentru fabricarea amoniacului din Europa de Vest, S.U.A. și Japonia, unde costurile au devenit mai mari decît prețurile de vînzare de pe piață, ca urmare a faptului că acestea foloseau ca materie primă fracțiuni petroliere, care în prezent nu ma permit obținerea amoniacului în condiții competitive, în comparație cu noile capacități de producție puse în funcțiune în ultimii ani, folosind ca materie primă gazele naturale sau de sondă. Scăderea producției mondiale de amoniac ar fi fost și mai mare dacă în anul trecut nu ar fi intrat în funcțiune noi capacități în Libia, Brazilia, Trinidad, Mexic, India și Pakistan.
Producția de amoniac a țărilor vest-europene a scăzut de la 14,5 mil. t N, în anul 1981, la 13,0 mil. t., în anul 1982, iar în Japonia, consumul de amoniac a scăzut de la 18,5 mil. t, în anul 1981, la 16,4 mil. t, în 1982.
De altfel, în Japonia, Ministerul Comerțului Internațional și al Industriei (MITI) a aprobat, în primul semestru al acestui an, un plan de restructurare a industriei îngrășămintelor cu azot ale cărei acțiuni urmează să se desfășoare pînă la 30 iunie 1988 și în care se prevăd următoarele acțiuni:
În industria amoniacului care deține o capacitate actuală totală de producție de 3 370 000 t N/an se va aplica, pînă în luna iunie 1986, o reducere de 20%, respectiv, de 660 000 t/an N.
În industria ureei, care deține în prezent o capacitate totală de producție de 2 320 000 t/an se va aplica, pînă în luna iunie 1986, o reducere de 36%, respectiv, de 830 000 t/an. Măsuri similare au fost luate și în industria îngrășămintelor fosfatice.
Astfel, capacitatea totală de producție a acidului fosforic, care, în prezent, atinge 760 500 t/an P_2O_5 va fi redusă, pînă în luna iunie 1986, cu 17%, respectiv, cu 130 000 t/an, iar capacitatea totală de producție a îngrășămintelor complexe care, în prezent, atinge 6 000 000 t/an va fi redusă pînă în iunie 1987 cu 14%, respectiv, cu 810 000 t/an.

Trebuie subliniat faptul că acest program de reorganizare a producției de îngrășăminte chimice este al doilea, în ultimii cinci ani. Pe la mijlocul anului 1978, a fost legiferat un prim program, care, de altfel, a și fost aplicat, prin care capacitatea de producție a amoniacului a fost redusă cu 26%, iar cea a ureei cu 42%, așa încît actualul program, ce urmează a se desfășura pe perioada 1983—1988, constituie o a doua etapă de reducere a capacităților de producție.

În anul acesta, conjunctura producției de îngrășăminte cu azot în țările capitaliste nu apare deloc mai favorabilă. Cererile de amoniac fiind reduse, prețul amoniacului a scăzut în S.U.A. cu 10—15 $/t iar, în Europa de vest, cu 20 $/t, în comparație cu anul trecut. În aceeași situație se află și ureea. Astfel, un recent contract încheiat între companiile vest-europene Montedison și Chemie Linz și China privind livrarea a 300 000 t uree, în primul trimestru al anului 1984, prevede livrarea ureei însăcuite la prețul de 124 $/t f.o.b., iar Uniunea Sovietică livrează 200 000 t uree, în trimestrul III și IV 1983, însăcuită la prețul de 120 t f.o.b., Brazilia a vîndut Chinei 160 000 t uree la prețul de 90—95 $/t f.o.b., India a achiziționat din Uniunea Sovietică, în al doilea semestru al anului 1983, 100 000 t uree, în vrac, la prețul de 106 $/t fob.
Lipsa de cereri de îngrășăminte, ce a devenit tot mai acută, în acest an, pe piața țărilor capitaliste și tendința țărilor industrializate de a menține în funcțiune capacitățile de producție existente a generat o reducere masivă a prețului de vînzare al îngrășămintelor chimice pe piața internă a acestor țări.

Astfel, în R. F. Germania compania BASF a anunțat, la 16 mai 1983, reducerea prețului de vînzare intern al îngrășămintelor cu azot, în medie, cu 30%, urmînd ca acestea să crească, lunar, cu 0,8%. Astfel, prețul de livrare al ureei a fost redus, în luna mai 1983, la 573,9 mărci/t iar cel al sulfatului de amoniu la 333,9 mărci/t.

La mijlocul anului 1983, tendința de scădere a prețurilor se manifestă la toate tipurile de îngrășăminte, precum și la sulf.

Nitrogen 144/1983, Fert. int. 169/1983

M.L.

Tabelul 1

	1979/80		1980/81		1981/82	
	import	export	import	export	import	export
Total mondial din care:	11 211	11 285	12 631	12 770	11 236	11 396
Europa de Răsărit	408	2 357	423	2 934	569	3 235
Europa de Vest	3 171	3 943	3 187	4 302	3 169	3 946
America de Nord	1 157	2 700	1 166	3 170	1 170	2 558
America Centrală	552	72	668	56	612	50
America de Sud	896	143	820	151	575	185
Africa	758	39	950	74	845	96
Asia	4 192	2 028	5 329	2 072	4 215	1 317

tehnico-științifice

Epurarea efluenților cu apă oxigenată

Apa oxigenată este agentul ideal pentru îndepărtarea substanțelor toxice din efluenți. Diferiți efluenți în flux continuu conțin cantități variabile de substanțe poluante cu oxidabilități diferite, care trebuie cunoscute înainte de tratare. În acest scop, Degussa a pus la punct un procedeu potențiometric de măsurare și reglare, denumit Carox. El permite urmărirea potențiometrică a oxidării substanțelor poluante și utilizarea scării de valori măsurată pentru a regla cantitatea de apă oxigenată adăugată și a materialelor auxiliare (de exemplu pentru corectarea *p*H-ului). Acest procedeu este utilizat în prezent într-o uzină siderurgică, unde un singur furnal înalt produce 700 m^3/h apă de spălare a gazului care conține cianuri, compuși sulfuroși, fenoli și alte substanțe organice. Cianurile pot fi degradate pînă la o valoare reziduală mai mică de 0,1 mg/l CN și apa oxigenată degradează celelalte substanțe poluante și îmbogățește apa reziduală în oxigen.

Inf. chim. nr. 226, iun. 1982, p. 88.

L.B.

Realizări și perspective în industria oxidului de carbon

Atîta timp cît țițeiul a constituit materia primă de bază a industriei chimice organice, a fost posibilă obținerea directă a unui mare număr de molecule organice cu mărimi și structuri diferite care, prin prelucrările ulterioare cunoscute (oxidări, hidrogenări, condensări, halogenări, polimerizări etc.) au permis prepararea produselor finite dorite.

Pe măsură însă ce țițeiul trebuie înlocuit cu o altă sursă de carbon, și, în principal, cu cărbunele, industriei chimice i se pun noi probleme, cea mai importantă fiind aceea a construirii gamei largi de molecule organice cu mărimi și structuri diferite, nu foarte exagerat spus, atom cu atom. De aceea, în ultimii ani chimia oxidului de carbon a fost tema care a antrenat, pe plan mondial, cel mai mare număr de cercetători din domeniul chimiei organice și este probabil că această vastă temă va continua să îi antreneze încă cîteva decenii.

Introducerea pe scară industrială a rezultatelor activității de cercetare efectuată pînă în prezent în acest domeniu este în final determinată de prețul țițeiului. Studiile de prognoză efectuate acum trei ani, din care rezultă că, la nivelul anului 1990, prețul barilului de țiței va atinge 100 $, duceau la concluzia că, în următorul deceniu, chimia oxidului de carbon va cunoaște o largă expansiune în industria chimică, oxidul de carbon provenit din cărbune putînd înlocui, în condiții economice, etilena provenită din fracțiunile petroliere. Studii recente (efectuate după scăderea prețului țițeiului) duc la concluzia că prețul barilului de țiței nu va depăși 50 $, în anul 1990, situație în care chimia oxidului de carbon va cunoaște o largă aplicație industrială, abia la sfîrșitul acestui secol.

Oricum, un fapt recunoscut universal este acela că în timp ce zăcămintele de țiței sînt în curs de epuizare, cele de cărbuni asigură necesarul de energie al omenirii pe mai multe secole, situație în care, omenirea trebuie să dispună de tehnologii noi, eficiente de chimizare a cărbunilor care să diminueze la maximum șocul prin care ar trece la epuizarea țițeiului și la lipsa unor tehnologii care să permită obținerea de produse chimice din alte materii prime decît acesta.

În nota de față se încearcă o succintă trecere în revistă a posibilităților de obținere de produse chimice din oxid de carbon, altele decît metanolul și produsele de oxosinteză ale căror tehnologii sînt bine stăpînite.

Progresele cele mai importante în chimia oxidului de carbon au fost realizate pe linia obținerii acidului acetic. În acest sens trebuie menționat procedeul Monsanto, care constă din carbonilarea metanolului și care a fost pus la punct în anul 1974.

Formarea acidului acetic din metanol și oxid de carbon a fost descrisă de compania germană BASF, încă din anul 1913.

Industrializarea acestui procedeu a început în anii '60 în prezența iodurii de cobalt, drept catalizator. Procesul decurge pe fază lichidă la temperaturi variind între 210 și 250°C și la presiuni de 490—700 at, cu un randament de 85% față de metanol și de 60% față de oxidul de carbon. În anul 1968, compania Monsanto a adus o îmbunătățire substanțială acestui procedeu prin înlocuirea catalizatorului cu un catalizator pe bază de iodură de sodiu, ceea ce a permis ca la presiuni mult mai joase, acidul acetic să fie obținut cu un randament de 99% față de metanol și de 90% față de oxidul de carbon. Acest catalizator a fost comercializat începînd din anul 1970, procesul de sinteză decurgînd la temperatura de 175°C și 14 at. Întrucît catalizatorul este corosiv, utilajele trebuie executate din aliaje de tip Hastelloy sau din zirconiu.

Procedeul Monsanto s-a dovedit atît de eficient încît a înlocuit procedeul Wacker SO, ce pornea de la etilenă. Astfel, în timp ce în S.U.A., în anul 1972, capacitățile de producție pentru obținerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului au reprezentat numai 10% din capacitatea totală de producție a acidului acetic din aceste țări, în anul 1982, ponderea capacităților prin carbonilare a atins 40%, principalii producători de acid acetic prin acest procedeu fiind compania Celanese, cu o instalație de 360 000 t/an, National Distillers, cu o instalație de 270 000 t/an și Monsanto, cu o instalație de 180 000 t/an.

La începutul acestui an, compania nord americană Tennessee Eastman a pus în funcțiune prima instalație carbochimică integrată, care va prelucra zilnic 900 t cărbune cu un conținut ridicat de sulf și care va produce 225 000 t/an anhidridă acetică prin carbonilarea acetatului de metil. Procedeul de carbonilare a acetatului de metil a fost pus la punct împreună cu compania Halcon International. Catalizatorul folosit este pe bază de rodiu.

Catalizatori similari pe bază de nichel au fost puși la punct de compania japoneză Mitsubitshi Gas Chemical. Un procedeu mai puțin avantajos din punctul de vedere al economiei carbonului, dar care a fost industrializat în Africa de Sud pentru obținerea de combustibili sintetici din cărbuni este procedeul Sasol, pe baza căruia funcționează în această regiune, în care combustibilii solizi sînt ieftini, trei instalații. Prima, pusă în funcțiune în anul 1955, produce un combustibil lichid pentru motoare prin gazeificarea cărbunilor prin procedeul Lurgi urmat de o sinteză Fischer-Tropsch.

Celelalte două instalații Sasol, de capacități mult mai mari, au fost puse în funcțiune în anii 1981 și respectiv în 1982. Noile instalații folosesc în sinteza Tropsch un catalizator pe bază de fier, ce conține și promotori, și funcționează la presiuni de 15—45 at, cu reciclarea gazelor în pat fluidizat. Din instalații rezultă o gamă largă de produse, de la hidrocarburi ușoare pînă la uleiuri și unsori. De asemenea, rezultă în proporții mari compuși oxigenați. În funcție de gama de produse finite rezultate prin sinteza Fischer Tropsch randamentele pe produs finit sînt următoarele:

- metan, 100%
- etilenă, 30%
- olefine ușoare (C2—C4), 56%
- benzine (C5—C11), 48%

Pentru obținerea olefinelor inferioare compania Mobil a pus la punct un procedeu catalitic de conversie a metanolului. Odată rezultate, acestea sînt oligomerizate și ciclizate la hidrocarburi aromatice, respectiv la benzine. Particularitatea procedeului Mobil constă din folosirea unui zeolit sintetic de tipul ZSM-5 care limitează creșterea moleculelor pînă la C 10, fapt ce îmbunătățește selectivitatea procesului de formarea de benzină și previne formarea de hidrocarburi aromatice, ce constituie precursorii cocsului.

Procedeul Mobil constă din deshidratarea metanolului cu ajutorul γ-aluminei, cu formarea unui amestec în echilibru de metanol—dimetileter. Acest amestec este transformat într-un amestec de hidrocarburi și apă, în prezența unui catalizator zeolitic foarte selectiv, ca de exemplu H-ZSM 5. Pentru a valorifica mai bine căldura de reacție, procesul decurge în două trepte, printre produsele rezultate, fracțiunea C_5+ figurînd

în proporție de peste 75%. Dacă în proces se include și *n*-butan, randamentul în benzină crește la 80%, iar dacă fracțiunile C_3 și C_4 sînt supuse alchilării, randamentul în benzină crește la 90%.

Procedeul Mobil, avînd un randament ridicat în benzină, prezintă importante avantaje tehnice și economice față de procedeul Fischer-Tropsch. Cu toate acestea, în Statele Unite, pe baza prețurilor actuale, procedeul Mobil nu este competitiv, întrucît prețul carbonului din metanol este mai ridicat decît cel al carbonului din benzină. În Noua Zeelandă, însă, care dispune de mari rezerve de gaze naturale, tehnologia elaborată de compania Mobil este eficientă și, în anul 1985, va fi pusă în funcțiune o instalație care va produce 12 500 barili benzină, zilnic.

În R. F. Germania, Ministerul federal al cercetării și tehnologiei, în colaborare cu Departamentul energiei din S.U.A. și cu firmele Uhde și Mobil, au construit o instalație-pilot prin același procedeu, care va produce 100 barili benzină, zilnic.

În fază de cercetare se află o nouă tehnologie Mobil în care gazul de sinteză urmează să fie folosit direct la obținerea benzinei (eliminîndu-se astfel faza de obținerea metanolului) prin utilizarea unui nou catalizator combinat, bifuncțional de tip metal-zeolit.

În ceea ce privește conversia metanolului la olefine inferioare, respectiv, la etilenă și propilenă, aceasta devine eficientă, din punct de vedere economic, dacă randamentul de conversie al carbonului depășește 60%. Pînă în prezent, acest randament nu a fost încă atins dar atît compania Mobil cît și BASF au continuat cercetările în acest domeniu. Compania BASF a pus în funcțiune o instalație pilot la Ludwigshafen cu o capacitate de producție de 15 t/lună, olefine inferioare din metanol folosind drept catalizator noi tipuri de zeoliți modificați.

Un alt domeniu interesant în perspectivă pentru folosirea oxidului de carbon este cel al obținerii etilenglicolului, care, în prezent, se obține din etilenă, prin intermediul etilenoxidului.

Actualele procedee sînt vulnerabile din punctul de vedere al balanței carbonului, întrucît randamentul în etilenglicol este de sub 70%, față de etilenă.

În continuare, se descriu cinci procedee de obținerea etilenglicolului din gazele de sinteză ce prezintă, în perspectivă, posibilitatea de a fi industrializate. Toate aceste procedee confirmă, o dată în plus, efortul ce se depune pe plan mondial pentru înlocuirea etilenei din fracțiuni petroliere cu gazul de sinteză obținut din cărbuni.

Un prim procedeu ar fi cel de obținerea etilenglicolului din metanol și formaldehidă, pus la punct de companiile Celanese și Redox Technologies. Acest procedeu decurge în condiții relativ blînde (temperaturi între 125 și 200°C și presiuni între 20 și 40 at) în fază lichidă. Procedeul constă din condensarea unor radicali ai căror inițiator este di-terț-butilperoxidul. Ca subprodus, rezultă alcoolul butilic terțiar, care poate fi vîndut ca atare sau reciclat, pentru formarea peroxidului. Selectivitatea procesului la etilenglicol, față de metanol și formaldehidă, este ridicată.

Carbonilarea formaldehidei constituie un alt procedeu pentru obținerea etilenglicolului. Procesul, ce decurge în prezența acidului sulfuric drept catalizator, a fost exploatat industrial de către compania Du Pont, în anul 1968, dar întrucît implica presiuni și temperaturi ridicate, precum și neutralizarea acidului sulfuric pentru recuperarea produsului finit, a fost abandonat. Recent, însă, compania Chevron a adus îmbunătățiri procesului de carbonilare a formaldehidei elaborînd, practic, un nou procedeu. În procedeul Chevron, drept catalizator și solvent se întrebuințează acidul fluorhidric, la presiuni de lucru mult mai reduse (7 at), iar separarea catalizatorului și reciclarea lui este mult mai simplă decît în procedeul Du Pont.

În acest procedeu, o soluție apoasă de formaldehidă preconcentrată este mai întîi carbonilată la acid glicolic cu un randament de 95%. Acidul glicolic este, apoi, esterificat cu etilenglicol iar esterul este hidrogenat la etilenglicol.

Compania Ube, în colaborare cu Union Carbide, au pus la punct un nou procedeu pentru obținerea etilenglicolului, prin intermediul esterilor acidului oxalic. Într-o primă fază, butanolul este carbonilat în prezența oxigenului și a paladiului, drept catalizator, la temperaturi de 90°C și la presiunea de 100 at, în fază lichidă, cu formarea de dibutiloxalat. Drept cocatalizator în proces se folosește butilnitrilul.

Dibutiloxalatul rezultat este separat și hidrogenat la etilenglicol și butanol, acesta din urmă fiind reciclat. Procesul de hidrogenare decurge la temperatura de 230°C și la presiunea de 15 at.

Compania Ube a brevetat și o variantă de carbonilare, în fază de vapori, din care rezultă dimetiloxalatul din oxid de carbon și nitrit de metil în prezența paladiului pe suport de carbon drept catalizator. Procesul decurge la temperatura de 110°C. Dimetiloxalatul rezultat este purificat și hidrogenat în fază de vapori. Oxidul de azot rezultat la fabricarea oxalatului ca subprodus este tratat cu metanol și oxigen pentru a forma nitritul de metil, ce se recirculă.

Autorii procedeului afirmă că această ultimă variantă este mai avantajoasă decît cea în fază lichidă prin intermediul dibutiloxalatului.

Din punct de vedere teoretic, prepararea etilenglicolului prin sinteză directă din gazele de sinteză apare ca cea mai atractivă metodă.

Experimentările practice au demonstrat că reacția este posibilă, în prezența de catalizatori, pe bază de carbonili de cobalt, rodiu și ruteniu. Cea mai mare problemă este, însă, viteza de reacție care este foarte mică și presiunea de lucru foarte ridicată (1 400 at). Un alt dezavantaj al acestei metode constă în formarea, ca subprodus, a metanolului cu un randament de cel puțin 25%, situație în care randamentul în etilenglicol nu atinge 75%.

Primele cercetări în obținerea directă a etilenglicolului din gazele de sinteză au fost inițiate de compania Du Pont folosind drept catalizator compuși de cobalt. Compania Union Carbide a cercetat, de asemenea, acest procedeu folosind drept catalizatori compuși ai rodiului. Cercetări ample pentru perfecționarea acestei metode se depun, în continuare, atît în S.U.A. cît și în Europa și Japonia, și este posibil ca descoperirea unor noi sisteme catalitice să permită obținerea eficientă a etilenglicolului direct din gazul de sinteză, justificînd eforturile ce se depun în această direcție.

În sfîrșit, un ultim procedeu de obținerea etilenglicolului constă din hidroformilarea formaldehidei în prezența de catalizatori pe bază de cobalt sau rodiu. Cercetări în acest domeniu cu rezultate promițătoare, ce au permis înscrierea unor brevete, s-au efectuat atît în S.U.A. (companiile Chevron, National Distillers și Monsanto) cît și în Japonia (companiile Djinomoto și Mitsubitschi Chemical, Industry). Ca materii prime, se folosesc formaldehida, oxidul de carbon și hidrogenul. Oricum, acest procedeu implică condiții mai blînde decît cele folosite la sinteza directă din oxidul de carbon și hidrogen, precum și materiale de execuție ale utilajelor mai ieftine. O problemă, ce trebuie rezolvată în cadrul acestui procedeu, constă din reducerea formaldehidei la metanol, ca reacție secundară.

Procesele de carbonilare reductive sînt, de asemenea procese de mare perspectivă în industria de sinteză organică.

Printre acestea, figurează procedeul Halcon de obținere a acetatului de vinil prin carbonilarea reductivă a acetatului de metil la etilidendiacetat, urmată de piroliza acestuia. Pe aceeași cale, anhidrida acetică se obține prin carbonilarea acetatului de metil, folosind catalizatori pe bază de rodiu sau paladiu. În prezent, aceste procedee nu sînt încă eficiente, dar cercetările pentru perfecționarea lor continuă.

Singurele procedee eficiente de carbonilare reductivă, menite să înlocuiască în final etilena cu gazul de sinteză, sînt cele ce permit obținerea acetaldehidei și a etanolului.

În acest procedeu, metanolul în amestec cu gazul de sinteză, în prezența iodurii de cobalt, drept catalizator, și a unor promotori speciali, permite formarea acetaldehidei cînd raportul între oxid de carbon și hidrogen este 1 sau etanol, cînd raportul dintre oxid de carbon și hidrogen este 2.

Acetaldehida poate fi redusă la etanol folosind drept catalizator ruteniul, în timp ce prezența vanadiului îmbunătățește randamentul în formaldehidă, așa încît, în funcție de proporțiile dintre cocatalizatori, poate fi reglată proporția

dintre cele două produse finite rezultate: etanol și acetaldehidă.
În acest procedeu, după numărul mare de brevete înregistrate, progrese importante au făcut companiile Mitsubishi Gas Cemical, British Petroleum și Gulf. Eforturi importante de cercetare se depun și pe linia obținerii stirenului și a acizilor aromatici cu ajutorul gazului de sinteză, tot în scopul renunțării la utilizarea etilenei ca materie primă.
Ca urmare, în locul procedeelor convenționale de obținere a stirenului din benzen și etilenă, Monsanto tratează toluenul cu metanol în prezența unui zeolit, de tip X, conținînd cesiu și bor drept catalizator. Din proces rezultă un amestec de etil-benzen și stiren cu un randament față de metanol, de 60%. Pentru moment, procedeul nu prezintă încă eficiență.

Compania japoneză Mitsubitshi Gas Chemical a pus la punct un procedeu pentru obținerea acidului tereftalic din toluen și oxid de carbon, prin intermediul *p*-tolualdehidei.
Reacția de carbonilare este catalizată de un complex catalitic, alcătuit din trifluorură de bor și acid fluorhidric cu un grad de conversie ridicat și o selectivitate la izomerul para de 97%.
Aldehida rezultată este oxidată la acid tereftalic în prezența unei soluții apoase de bromură de sodiu. Procedeul a fost aplicat industrial.

Enumerarea succintă a procedeelor menționate confirmă uriașele eforturi de cercetare pentru înlocuirea etilenei cu oxidul de carbon, respectiv, pentru înlocuirea produselor petroliere cu cărbunele. Ritmul de introducere a noilor procedee în practica industrială depinde, în final, de eficiența acestora, respectiv de randamentele ce se vor obține prin perfecționarea lor, și de raportul de prețuri dintre țiței și cărbuni.
De aceea, în perspectivă, în mai mare măsură decît pînă acum, industrializarea procedeelor pe bază de oxid de carbon va depinde și de condițiile locale de exploatare a cărbunilor și de calitatea acestora, care vor determina prețul, dacă se poate spune, a atomului de carbon din cărbunele extras, în raport cu cel al atomului de carbon din țiței.
Oricum, oamenii de știință din întreaga lume, sesizată de actuala criză energetică mondială și de necesitatea reducerii consumului actual de țiței, pregătesc noi tehnologii, pe cărbune care să poată înlocui, în timp util, țițeiul, pentru ca, așa cum s-a mai spus, șocul ce va fi provocat de renunțarea la utilizarea acestuia să poată fi cît mai mic și cît mai ușor de suportat atît din punct de vedere economic cît și social.
Toată această amplă activitate de cercetare confirmă, pe deplin, viziunea oamenilor de știință pentru acoperirea nevoilor omenirii cu produse chimice de bază necesare obținerii în final de materiale plastice, fibre sintetice, medicamente etc. strict necesare generațiilor viitoare.

Hydroc. Process. 3/83.

M.L.

Echipamente pentru eliminarea ceții

Echipamentul pentru eliminarea ceții este un component-standard al instalațiilor moderne de acid sulfuric, dar tipul special care se utilizează este în funcție de materia primă utilizată (dacă se utilizează sulf elementar sau altă sursă de sulf), de procedeul aplicat (absorbție dublă sau simplă), dacă se produce oleum, și de locul în care este instalat eliminatorul de ceață. Pentru colectarea diferitelor dimensiuni de picule se utilizează tehnici diferite: de exemplu, pentru eliminarea particulelor mai mari se utilizează eliminatoare de ceață tip Chevron, în timp ce pentru particule mai mici, se utilizează mișcarea browniană a particulelor. Societatea Glitsch Inc. a pus la punct trei tipuri distincte de eliminatoare: pentru particule de peste 10 μm eliminatoare de tip Chevron sau cu șicane, pentru particule pînă la 3 μm eliminatoare mici de tip mesh, iar pentru particulele mai mici de 3 μm eliminatoare cu strat de fibre. Aceste echipamente mai pot fi utilizate și în alte instalații, cum sînt: sistemele de desulfurare a gazelor reziduale, instalațiile Claus de tratare a gazelor reziduale, fabricile de celuloză și hîrtie, instalațiile de desalinare a apei.

Sulphur, nr. 166, mai-iun. 1983, p. 38

L.B.

Monitor pentru hidrogenul sulfurat

Un nou monitor pentru hidrogenul sulfurat, denumit 7600 Continuous H_2S Monitor, a fost pus la punct de Societatea MDA Scientific Ltd. din Anglia și intervalul de măsurare este de 0—10 p.p.m. H_2S. Gazul ce urmează să fie analizat trece prin monitor și printr-o bandă specifică pentru hidrogenul sulfurat. Dacă acesta este prezent se formează o pată pe bandă; densitatea petei este direct proporțională cu concentrația hidrogenului sulfurat. Pata este urmărită de un sistem optic LED și concentrația hidrogenului sulfurat este afișată pe partea din față a monitorului. După fiecare măsurare, banda este mișcată pentru a se expune o nouă secțiune. Instalația este controlată de un microprocesor și este prevăzută cu o supapă acționată de selenoizi, pentru a nu fi posibilă scăparea de gaze sau ruperea benzii. Cînd o nouă secțiune de bandă vine în poziția de lucru, monitorul este automat adus la zero. Banda poate lucra minimum o lună de zile.

Sulphur, nr. 166, mai-iun. 1983, p. 38

L.B.

Măsurarea temperaturii punctului de rouă într-o instalație de acid sulfuric

Într-o instalație de fabricare a acidului sulfuric este vital să se mențină o umiditate cît mai scăzută, pentru a nu se coroda schimbătoarele de căldură etc. Umiditatea în proces poate proveni din trei surse: umiditatea conținută în materiile prime, umiditatea conținută în aerul de combustie după turnul de uscare (de obicei, se utilizează acid sulfuric 93% sau 98%, pentru a usca aerul de combustie) și umiditatea care rezultă dintr-o scăpare a aburului sau apei. Această ultimă sursă produce cele mai grele probleme, deoarece o scăpare este foarte greu de detectat. Temperatura punctului de rouă este temperatura la care acidul condensează din fluxul de gaz și este în funcție de concentrațiile trioxidului de sulf și a apei din gaz. Într-o instalație de acid sulfuric, suprafețele principale pe care poate condensa acidul sînt schimbătoarele de căldură intermediare, preîncălzitorul și conductele dinaintea primului și al doilea turn de absorbție. Pentru măsurători s-au utilizat aparatele Land Acid Dewpoint Meter model 410 A și model 200. Echipamentul a fost instalat între ieșirea din al doilea converter și intrarea în schimbătoarele de căldură intermediare și la ieșirea din preîncălzitor, înainte de turnul de absorbție final. Aceste puncte au fost alese pentru a se studia diferențele dintre procesele dinaintea și de după turnul de absorbție intermediar; prima secție are un conținut mare de trioxid de sulf, în timp ce secția a 2-a are un conținut scăzut de trioxid de sulf.

Din experiențele făcute s-a constatat că o cantitate mică de apă adăugată la fluxul de gaz poate cauza o creștere rapidă a temperaturii punctului de rouă. Cînd temperatura punctului de rouă este peste temperatura metalului, va începe repede coroziunea. Avantajul măsurării temperaturii punctului de rouă este că se poate determina care părți ale procesului sînt expuse la coroziune și condițiile critice pot fi rapid indicate. De critice în acest fel poate fi protejat echipamentul instalației de fabricare a acidului sulfuric.

Sulphur, nr. 166, mai-iun. 1983, p. 34

L.B.

Un nou medicament contra insomniei

Un nou medicament hipnotic — Zopiclonul — a fost pus la punct de Societatea Rhône-Poulenc. Zopiclonul aparține familiei de ciclopiroloni, în timp ce hipnoticele cunoscute aparțin toate familiei de benzodiazepine. După punerea la punct experimentală și clinică a Zopiclonului s-a asigurat eficacitatea produsului, acesta nemaifiind însoțit de efecte secundare nedorite: el nu perturbă memoria și nu modifică structura naturală a somnului; se elimină rapid din organism, interacțiunea cu alcoolul este practic nulă și nu prezintă obișnuință.

Inf. Chim. nr. 227, iun-iul. 1982, p. 80

L.B.

·cooperare-dezvoltare

În Texas, la Houston, societatea Du Pont de Nemours va mări cu 50% capacitatea de producție a alcoolilor polivinilici „Elvanol". Noile instalații, a căror capacitate anuală va ajunge la 70 000 t, sînt prevăzute să intre în funcțiune în anul 1984; ele vor permite, de asemenea, producerea alcoolilor polivinilici parțial hidrolizați. Instalațiile comportă ameliorări importante din punctul de vedere al randamentului energetic. „Elvilon" se utilizează, în special, în industria textilă, pentru acoperirea hîrtiei și pentru adezivi, în fază gazoasă.

Inf. Chim. nr. 222, 1982, p. 69
L.B

Societatea Acta Chimica Organica Sp A, cea mai mare producătoare de meta-aminofenol, a anunțat că va mări capacitatea instalației sale de la Camgio. Savona, cu 30%. Această extindere se datorește cererii crescute de meta-aminofenol, care se utilizează în industriile agrochimică, farmaceutică și de fibre.

ECN nr. 1077, april. 1983, p. 25.
L.B.

În India, la Salimpur, se va construi o instalație de acid tereftalic care va avea o capacitate de 100 000 t/an, pentru a ajuta industria de fibre poliesterice. Instalația va utiliza o parte din cele 150 000 t/an para-xilen de la complexul petrochimic Mathura.

ECN. nr. 1077, april. 1983, p. 26.
L.B.

În U.R.S.S., la Kalush, Societatea Linde din R.F. Germania va construi o instalație de etilenă cu o capacitate de 250 000 t/an care se va baza pe motorină. Intreaga fracțiune de aromatice va fi convertită în 120 000 t/an benzen. Prin intrarea în funcțiune a instalației de etilenă de la Kalusch se va realiza acordul dintre U.R.S.S., și R.P. Ungaria conform căruia instalația de la Leninvaros (Ungaria) de 250 000 t/an va livra producția sa complexului de la Kalush pentru prelucrarea ulterioară. Curent instalația de la Leninvaros furnizează la Kalush 13 000 t/an etilenă, 80 000 t/an propilenă și 80 000 t/an fracțiune C_4. În schimb R. P. Ungaria primește polietilenă de înaltă și joasă densitate, polistiren, acrilonitril, etilenglicol și stiren monomer. Din 1986 cînd va intra în funcțiune instalația de la Kalush, fluxul de produse se va inversa. Leninvaros va primi 60 000 t/an etilenă în schimbul a 25 000 t/an polipropilenă pentru fibre.

European Chemical News, nr. 1035, iun. 1982, p. 26
L.B.

Societatea Nederlandse Stickstoff Maatschappij (NSM) din Olanda a început construirea unei instalații de granulare a azotatului, la Combinatul de la Slinskil, care cuprinde instalații de acid azotic, amoniac, uree, azotat de amoniu și azotat de calciu și de amoniu. Noua instalație va prelucra azotatul de amoniu și azotatul de calciu și de amoniu și va intra în producție în anul 1984.

Nitrogen, nr. 143, mai-iun. 1983. p. 10
L.B.

Noua instalație de amoniac a societății Esso Chemical de la Complexul de amoniac/uree din Redwater, Alberta, a intrat în funcțiune în acest an. Ea are o capacitate de 1 600 t/zi și utilizează gazul natural. Instalația de uree va intra în curînd în funcțiune și va avea o capacitate de 1 500 t/zi. Costul total al proiectului este de 400 mil. dolari.

Nitrogen, nr. 143, mai-iun. 1983, p. 10
L.B.

În Kenya, se va construi un complex de îngrășăminte cu azot la Mombassa. Complexul va fi construit de societatea Stamicarbon, va intra în funcțiune anul acesta și va conține o instalație de azotat de calciu și amoniu, cu o capacitate de 100 000 t/an, și o instalație de MAP și DAP, cu o capacitate de 130 000 t/an.

Nitrogen, nr. 143, mai-iun. 1983, p. 11
L.B.

Al patrulea complex de îngrășăminte ICM va fi construit la Gabe, în Tunisia, de către Societatea Technipetrol din Italia. ICM IV va cuprinde o instalație capabilă să producă 1 200 t/zi DAP sau 1 500 t/zi îngrășăminte NPK. Complexul va mai conține instalații de depozitare pentru amoniac, acid azotic, acid fosforic și DAP.

Nitrogen, nr. 143, mai-iun. 1983, p. 11
L.B.

În R. P. Chineză, va începe construirea unui mare complex de îngrășăminte la Taiyuan, care va avea o capacitate de 396 000 t/an N-amoniac și 990 000 t/an nitrofosfați. Noua instalație de amoniac va utiliza ca materie primă aproximativ 1 mil. t cărbune anual, iar instalația de nitrofosfați va utiliza procedeul Norsk Hydro. Complexul va intra în funcțiune în anul 1985.

Nitrogen, nr. 143, mai-iun. 1983, p. 11
L.B.

În Kuweit, la Shuaiba, se va construi o nouă instalație de DAP, cu o capacitate de 1 000 t/zi, și una din îngrășăminte NPK, cu o capacitate de 1 000 t/zi. Producția noilor instalații se va baza pe amoniacul produs de instalația din același loc, care are o capacitate de 543 000 t/an N. Capacitatea acestei instalații va crește la 707 000 t/an N, cînd vor intra în funcțiune noile utilaje Haldor-Topsoe, în anul 1984. Amoniacul produs este utilizat și pentru producerea ureei în 3 instalații, a căror capacitate totală este de 364 000 t/an N. Acidul fosforic și potasa necesare pentru producerea DAP și a îngrășămintelor NPK vor fi importate.

Nitrogen, nr. 143, mai-iun. 1983. p. 12
L.B.

O nouă instalație de acid sulfuric se va construi în Finlanda, la Harjavalta, va avea o capacitate de 200 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1984. Această instalație va fi construită de societatea Autokumpu Oy și Kernira Oy, pentru a mări capacitățile de acid sulfuric, insuficiente în prezent.

Sulphur, nr. 166, mai-iun. 1983, p. 12
L.B.

Societatea Rohn and Haas din S.U.A., va construi, la Louisville, o instalație de rășini MBS (metacrilat de metil-butadienă-stiren), cu o capacitate de 9 000 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1984. Rășinile MBS ușurează formulările cu PVC și le fac mai rezistente. De asemenea, societatea Kaneka Texas Corporation va mai construi o instalație de rășini MBS la Bayport, Texas, cu o capacitate inițială de 12 000 t/an, care va intra în funcțiune în anul 1984.

ECN, nr. 1078, april. 1983, p. 22
L.B,

Noua instalație de acid sulfuric de la Nichols, S.U.A., cu o capacitate de 730 000 t/an, a început să funcționeze la întreaga capacitate. Aceasta a înlocuit alte două instalații mai vechi, care aveau fiecare o capacitate de 225 000 t/an. acid sulfuric. Acidul este utilizat pentru producerea a 410 000 t/an DAP, în același loc. Complexul, în afară de acid sulfuric, mai este capabil să cogenereze 13 megawați energie electrică pe an.

Sulphur, nr. 166, mai-iun. 1983. p. 13
L.B.

Societatea AGA AB din Suedia a anunțat că filiala sa AGA Gas Inc. din S.U.A. va investi 22 mil. dolari într-o instalație care va produce oxigen, azot și argon. Instalația va intra în producție în anul 1986 și va produce 500 t/zi oxigen.

ECN nr. 1078, april. 1983, p. 26,
L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

În Uniunea Sovietică, la Kerepoveț, a fost pusă în funcțiune o nouă instalație de acid fosforic, cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi, care a fost construită în colaborare cu grupul belgian Coppee. Aceasta este cea de-a doua instalație de acest gen pusă în funcțiune pe aceeași platformă industrială și a patra construită în colaborare cu același grup, primele două fiind puse în funcțiune în anii 1982 și, respectiv, 1983. Uniunea Sovietică deține mai multe instalații pentru fabricarea fibrelor poliesterice prin intermediul dimetiltereftalatic, o ultimă instalație, cu o capacitate de producție de 250 000 t/an, fiind recent pusă în funcțiune la Moghilev, iar alta, cu o capacitate de 24 000 t/an, fiind în curs de punere în funcțiune.

În cadrul activității de cercetare pe linia fibrelor poliesterice, la Moghilev s-a elaborat un procedeu propriu pentru fabricarea acestora pornind de la acidul tereftalic. Pentru experimentarea acestuia, în acest an s-a construit, în colaborare cu compania japoneză Hitachi, o instalație-pilot care pînă la sfîrșitul anului va permite stabilirea parametrilor optimi ai procedeului, în vederea aplicării lui în viitor în instalații industriale.

★

În primul semestru al acestui an, la Tomsk, în Siberia, cu concursul firmelor ICI și Klöckner, a fost pusă în funcțiune o instalație de metanol, cu o capacitate de producție de 2 500 t/zi. Aceasta este a doua instalație realizată în colaborare cu aceste firme, prima similară, fiind construită la Gubaha, în Ural. Din producția de metanol rezultată din cele două instalații o parte va fi utilizată în Uniunea Sovietică, pentru fabricarea formaldehidei, a unor rășini, a aditivilor pentru benzine și a proteinelor monocelulare, iar circa 300 000 t/an metanol vor fi destinate exportului.

M. L.

R. P. Chineză

Producția de îngrășăminte chimice a Chinei a atins în anul 1982 12,8 mil. t, această țară devenind astfel una dintre cele trei mari producătoare de îngrășăminte chimice din lume. În perspectivă, în planurile de dezvoltare ale Chinei se prevăd ample creșteri de producție în industria îngrășămintelor chimice.

M. L.

R. S. F. Iugoslavia

În Iugoslavia, la Voivodina, a fost pusă în funcțiune în acest an o instalație de polipropilenă cu o capacitate de producție de 30 000 t/an, iar în Croația, în cadrul Combinatului petrochimic de la Ina, a început producția de hidrocarburi aromatice. Capacitatea de producție a acestei instalații este de 100 000 t/an benzen, 11 000 t/an paraxilen și 55 000 t/an ortoxilen.

ECN 1082–10851983

M. L.

R. P. Ungară

În Ungaria, la Leninvaros, a început construcția unei instalații de polietilenă liniară de joasă densitate, cu o capacitate de 140 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în anul 1986. O parte din producție va fi destinată exportului.

Tot în Ungaria, la Permarton, se construiește o instalație pentru fabricarea superfosfatului granulat, cu o capacitate de 270 000 t/an. Această instalație va fi pusă în funcțiune în anul 1985.

M. L.

R. S. Cehoslovacă

În Cehoslovacia, producția industriei chimice a crescut, în perioada 1948–1981, de 33 ori, ponderea industriei chimice în totalul producției industriale crescînd în această perioadă de la 3 la 14,5%.

Din producția totală a industriei chimice, producția produselor chimice organice reprezintă 14%, cea a materialelor plastice 12%, cea a îngrășămintelor 11%, cea a fibrelor chimice 10%, cea a medicamentelor 7%, iar cea a anvelopelor 6%. Restul de 40% reprezintă produsele de sinteză fină și cele de mic tonaj.

Industria petrochimică s-a dezvoltat puternic în Cehoslovacia în deceniul trecut, prin construirea marilor complexe petrochimice de la Bratislava și Kralupy, care în perioada 1976–1980 au prelucrat peste 80 mil. t țiței. În prezent, industria petrochimică dispune de o capacitate de prelucrare de 20 mil. t țiței/an. Ca urmare a acestei dezvoltări, în anul 1981, producția de materiale plastice și de rășini sintetice a atins 912 000 t, ceea ce reprezintă o producție de 60 kg/an și locuitor, care situează Cehoslovacia pe unul dintre primele locuri din lume în acest domeniu.

În ceea ce privește producția de fibre chimice, aceasta a crescut de la 100 622 t, în anul 1970, la 165 000 t, în anul 1981. În acest an, producția de fire și fibre poliamidice va atinge 48 000 t, cea de fibre poliesterice 16 000 t, iar producția de fibre polipropilenice va cunoaște în actualul cincinal o asemenea dezvoltare încît va situa Cehoslovacia printre marii producători de fibre polipropilenice din lume.

Și în industria chimică anorganică s-au înregistrat în ultimii ani importante dezvoltări La nivelul anului 1980, producția de acid sulfuric a atins 1,28 mil. t, cea de acid clorhidric 225 000 t, cea de sodă calcinată 123 000 t, cea de hidroxid de sodiu 325 000 t, iar cea de carbid 107 000 t.

Producția de îngrășăminte chimice s-a dezvoltat în ultimii ani prin construirea de noi capacități la Sala și Levosice, iar cea de acid fosforic, prin construirea unei noi instalații de acid fosforic la Breclav. În aceeași localitate s-a construit și o instalație de fosfat dicalcic de uz furajer, iar la Sala, o fabrică de antidăunători. În perspectivă se va dezvolta cu precădere producția de reactivi și produse chimice de înaltă puritate, coloranți organici de sinteză, medicamente, produse auxiliare pentru industria ușoară și pentru prelucrarea polimerilor, produse de sinteză fină etc.

(Chem. Tech. 7–1983).

★

La Combinatul petrochimic Slovnaft de la Bratislava, în colaborare cu un grup de firme japoneze se construiește o modernă stație de epurare a apelor reziduale, cu o capacitate de prelucrare de 3 600 m^3/h, din care se vor recupera, printre altele, circa 25 t/h hidrocarburi.

M. L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Normalizarea structurală a energiei de rezonanţă topologică. Metoda energiei de rezonanţă topologică (ERT), derivată ca o variantă a conceptului de energie de rezonanţă Dewar şi exprimată printr-un formalism de algebră de adiacenţă a fost utilizată de mai mulţi ani pentru predicţia cu succes a proprietăţilor aromatice a speciilor conjugate organice şi anorganice. În prezenta lucrare se discută o valoare numerică a ERT, în lumina sensului ei fizic. Se propune o metodă de normalizare a acestei valori şi se dau valori numerice de limită pentru evaluarea gradului de aromaticitate. Metoda este nouă şi complet diferită de toate celelalte metode cunoscute, care au fost propuse şi folosite pentru normalizarea ERT. Se arată universalitatea şi stabilitatea procedeului de normalizare al autorilor, pe baza unor exemple numerice.

ILIĆ, P. şi TRINAJSTIĆ, N., Croatica Chemica Acta, **56**, nr. 2, 1983, p. 203—213.

A.W.

O formulă empirică exprimînd dependenţa mutuală a distanţelor în legătura C—C. Se propune o formulă empirică pentru a descrie dependenţa mutuală a lungimii legăturilor formate de un atom central în sisteme clădite din atomi de carbon echivalenţi, de exemplu diamant, grafit, catenele de cumulenă şi de poliină şi structuri intermediare între acestea. O reprezentare geometrică a relaţiei este un tetraedru regulat. Un punct al acestui tetraedru caracterizează aranjamentul atomilor în jurul atomului central. Din poziţia acestui punct se pot deduce distanţele de legătură — şi, probabil, unghiurile de legătură.

FURKA, Á., Croatica Chemica Acta, **56**, nr. 2, 1983, p. 191—197.

A.W.

Efectul solventului asupra reacţiei între trietilamină şi iodură de etil. Lucrarea este o continuare a două studii anterioare privind efectul solventului asupra vitezei de reacţie între trietilamină şi iodură de etil. Această reacţie de tip S_N2 a fost urmărită în diferiţi solvenţi ca toluen, DMSO şi amestecuri de solvenţi, DMSO + toluen, DMSO + *p*-xilen şi DMSO + mezitilen, la patru temperaturi. Parametrii de activare au fost calculaţi cu ajutorul ecuaţiei Eyring. S-a constatat că în DMSO constantele de viteză sînt cu aproximativ 350 timpi mai mari decît cele în toluen, la aceeaşi temperatură. În amestecurile de solvenţi studiate s-a observat că viteza de reacţie creşte cu mărirea concentraţiei în DMSO şi scade cu creşterea numărului de grupări metil din nucleul benzenic.

NISSEMA, A. şi KOKKONEN, P., Finn. Chem. Lett., nr. 3—4, 1983, p. 41—44 şi 51—54.

T.S.

Coagularea suspensiilor după tratarea acestora în cîmp magnetic. Cercetările experimentale efectuate pentru studiul coprecipitării particulelor de suspensii sub efectul unui cîmp magnetic au demonstrat că, prin acţiunea unui cîmp magnetic continuu asupra unei pulpe aflate în stare de mişcare, are loc o accelerare a procesului de sedimentare a suspensiilor. Se propune o nouă teorie a procesului de coagulare a particulelor disperse aflate în mişcare într-un cîmp magnetic şi se dau ecuaţiile, deduse pe baze teoretice şi din date experimentale, care permit să se calculeze regimul optim de sedimentare pentru diferite suspensii aflate sub acţiunea cîmpului magnetic.

GAMAIUNOV, N.I., J. Pricl. Him., 56, nr. 5, mai 1983, p. 1038-1057.

G.G.

Adsorbţia din amestecuri lichide binare pe suprafeţe solide eterogene. Aproximaţii analitice ale izotermelor de exces în cazul fazelor adsorbite ideale. Zeci de articole au fost publicate în anii recenţi asupra adsorbţiei de soluţii pe suprafeţe eterogene de solide reale. Cu toate acestea, se mai observă o oarecare lipsă a înţelegerii propriu-zise a acestei probleme. Astfel, originea teoretică a unor ecuaţii utilizate pentru a corela datele experimentale privind izotermele de adsorbţie de exces nu este clară. Lipsa de cunoştinţe asupra fondului lor teoretic riguros face ca ele să fie utilizate adesea în mod impropriu, dat fiind că domeniul în care se pot aplica şi limitările, la care sînt supuse, sînt necunoscute. Obiectivul acestui articol este de a reexamina abordarea teoretică a problemei eterogenităţii suprafeţei în adsorbţia solid/soluţie. Se discută originea teoretică a binecunoscutelor ecuaţii „Freundlich generalizată", „Tóth" şi „Dubinin-Radushkevich", domeniul de aplicabilitate a lor şi îmbunătăţirile lor viitoare posibile.

RUDZINSKI, W., NARKIEWICZ-MICHALEK J., SCHÖLLNER, R., HERDEN, H. şi EINICKE, W. D., Acta Chim. Hung., 113, nr. 2, iun. 1983, p. 207—224.

A.W.

Comportarea fazică a amestecurilor de colesterol-alcool gras şi a amestecurilor de colesterol-alcool gras-apă. Studiul amestecurilor binare de colesterol şi alcool gras (lungimea catenei de 10—18 atomi de C) arată că colesterolul şi alcoolul gras cu cel puţin 12 atomi de C formează cristale lichide şi o aşa-numită fază α, într-un domeniu limitat de concentraţie şi temperatură. Diagrama de fază a colesterolului şi tetradecanolului reprezintă suprafaţa cea mai mare a fazei lichid-cristaline. Temperatura de recristalizare a amestecului eutectic descreşte din cauza formării mezofazei. Recristalizarea este dependentă de timp şi incompletă. Adăugarea de apă influenţează comportarea fazică a amestecurilor. Atît faza lichid-cristalină, cît şi faza α sînt stabilizate de apă, în ce priveşte domeniul de temperatură. Apa pătrunde în mezofază, cauzînd o umflare limitată.

MÜLLER-GAYMANN, C. C., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 7, iul. 1983, p. 267—273.

A.W.

Studiul echilibrelor de fază în sistemul V_2O_5—P_2O_5—Fe_2O_5. Cercetarea activităţii catalitice a sistemelor oxidice complexe pe bază de vanadiu, fosfor şi fier a demonstrat activitatea lor ridicată în procesele de alchilare în fază gazoasă a fenolilor cu metanol. În urma studierii sistemului arătat, a putut fi trasată diagrama ternară V_2O_5—P_2O_5—Fe_2O_5, în care au fost identificaţi doi compuşi noi — $Fe_2V_4P_4O_{23}$ şi $V_2P_4O_{14}$.

FOTIEV, A. A., SKOBELEVA, V. D., KORENSKI, V. I. ş.a., J. Neorg. Him., **28**, nr. 6, iun. 1983, p. 1575—1577.

G.G.

Proprietăţi magnetice şi spectrale ale complecşilor de nichel(II) cu tiocarbohidrazone. S-au preparat complecşi de Ni(II) ai tiocarbohidrazonelor, prin reacţia clorurii de nichel (II) cu tiocarbohidrazonele corespunzătoare, într-un mediu alcoolic. Complecşii au o culoare cafenie şi o stoichiometrie 1:1 de tipul NiL. Determinarea masei moleculare în nitrobenzen indică faptul că complecşii sînt de natură monomeră. Aceştia sînt diamagnetici, concluzie confirmată de spectrele optice. Spectrele în IR ale complecşilor comparate cu cele ale liganzilor sugerează că grupe hidroxil ale liganzilor sînt implicate în formarea de legături cu partea de Ni(II), prin deprotonare. Grupele —C=N formează legături coordinative prin atomul de N al grupei azometinice. Atomul de S al ligandului nu participă la formarea de legătură coordinativă, ceea ce s-a confirmat în regiunea frecvenţelor joase (600—200 cm^{-1}). Diversele benzi găsite în această regiune sînt atribuite modurilor ν (Ni—N) şi γ (Ni—O). Toate aceste observaţii pledează pentru o configuraţie planară pătrată a acestor complecşi, cît şi pentru neimplicarea grupei —S— în legătură. Astfel, liganzii din aceşti complecşi prezintă o comportare tetradentată, ţinînd grupa S departe de coordinaţie.

PATIL, S. A., BADIGER, B. M. şi KULKARNI, V. H., Acta Chim. Hung. **113**, nr. 2, iun. 1983, p. 129—137.

A.W.

Studiul prin spectroscopie de masă la temperaturi ridicate al formării de omo- şi etero-complecşi în vaporii de echilibru peste iodură de sodiu şi iodură de cesiu. S-au studiat spectrele de masă ale iodurii de sodiu şi iodurii de cesiu în funcţie de temperatura celulei. Vaporii au fost produşi din sărurile corespunzătoare într-o celulă Knudsen, în sursa de ioni a unui spectrometru de masă de tip MI-1311. În afară de monomeri, s-au detectat şi dimeri, trimeri şi tetrameri, în ambele cazuri, la temperaturi de peste 800 K. Din dependenţa de temperatură a curenţilor ionici, s-au calculat căldurile de sublimare. Aceste călduri de sublimare au servit ca date termochimice suplimentare pentru calculul energiilor de disociere a legăturii pentru monomeri şi pentru omocomplecşi. Au fost determinate de asemenea şi energiile de apariţie pentru fragmentele majore. Din dependenţa de temperatură a curenţilor ionici s-au dedus, de asemenea, şi constantele de echilibru pentru reacţiile de formare a complecşilor, schimbările de entropie şi entalpie ale reacţiilor şi căldurile de formare pentru moleculele complexe.

LELIK, L., SAJÓ, G., VASS-BALTHAZÁR, H. şi KAPOSI, O., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 1, mai 1983, p. 61—74.

A.W.

Sisteme de iniţiatori pentru fotopolimerizarea indusă prin radicali. Dintre numeroşii iniţiatori sau sisteme de iniţiatori cunoscuţi pentru fotopolimerizarea indusă prin radicali, numai puţini se utilizează în practică. Această îngrădire provine de la condiţiile, pe care trebuie să le îndeplinească un iniţiator practic utilizabil: randamente cuantice şi eficacităţi de iniţiere mari, absorbţie optimă a radiaţiilor emise de radiatoarele uzuale, stabilitate termică ridicată, compatibilitatea cu sistemul şi procedeu de obţinere economic. În afară de aceasta, acest spectru de probleme necesită direcţii de cercetare extrem de complexe. Cunoştinţele privind iniţiatorii individuali sînt diferit dezvoltate. De cele mai multe ori predomină cunoaşterea aspectelor fotochimice în sisteme fluide. Mult mai lacunare sînt cunoştinţele privind procesele în sisteme fotopolimere reale. Lipsesc mai cu seamă aspectele cantitative, care ar permite compararea diferitelor sisteme de iniţiatori. Se poate stabili, totuşi, că nu se poate indica un iniţiator sau un sistem de iniţiatori universal pentru diverse domenii de utilizare. Rămîne, deci, sarcina de a găsi noi sisteme de iniţiatori. În acest sens pot servi ca linii directive principiile formării de radicali fotoinduse. Posibilităţi mai mari le oferă formarea de radicali prin abstracţii de H şi prin transfer de electroni.

BAUMANN, H., TIMPE, H.-J. şi BÖTTCHER, H., Z. Chem. ,**23**, nr. 6, iun. 1983, p. 197—204.

A.W.

Cinetica şi mecanismul reacţiei de oxidare a $[(NH_3)_5RuORu(NH_3)_4ORu-(NH_3)_5]^{6+}$ cu Fe(III) în medii acide. S-a studiat cinetica reacţiei $[(NH_3)_5RuORu(NH_3)_4ORu(NH_3)_5]^{6+}$ cu Fe(III) în medii de acid percloric apos, prin spectrofotometrie convenţională şi cu flux frînat, la diferite temperaturi (20—35°C), aciditäţi (0,04—0,24 moli. dm^{-3} $HClO_4$ şi tării ionice (0,005—0,4 moli. dm^{-3} $NaClO_4$ şi NaCl). Reacţia este de ordinul întîi faţă de concentraţia ambilor reactanţi. Dependenţa constantei de viteză de ordinul al doilea de aciditate este dată de relaţia $k_0 = A + B[H^+]^{-1}$. O asemenea comportare se explică admiţînd formarea a doi complecşi activaţi, diferit protonaţi. În afară de efectul Debye-Hückel pozitiv al tării ionice, s-a observat şi influenţa specifică a anionilor asupra vitezei de reacţie.

BANÁS, B. MROZINSKI, J., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 1, iun. 1983, p. 225—230.

A.W.

Efectul transferului de masă asupra oxidării în fază lichidă a acetanilidei. S-a studiat oxidarea parţială a acetanilidei cu oxigen, în fază lichidă, în domeniul de temperatură de la —10° la 34°C, la un debit de oxigen de 90—100 ml/min, cu concentraţii de aldehidă de la 3 la 34% (v) şi la diferite presiuni parţiale ale oxigenului. S-a utilizat catalizator de acetat de cobalt. S-a găsit că viteza de reacţie urmează două tipuri de ecuaţii de viteză în funcţie de condiţiile de lucru şi încărcarea catalizatorului. În regiunea transferului de masă mare, de oxigen viteza este $r = K_1(Co^{+3})^{0,5}(CH_3COO)^{1,4}$, unde $K_1 = 6,9 \cdot 10^{-3}$ 1 mol^{-1} s^{-1} la—10°C. În alte condiţii, viteza este $r = k_2 P_{O_2}$, unde $K_2 = 5,7 \cdot 10^{-4}$ mol. $l^{-1} \cdot atm^{-1} \cdot s^{-1}$ şi este pseudoconstantă de viteză care depinde de dispersia oxigenului în reactor. S-au stabilit etapele determinante de viteză ale mecanismului de reacţie.

TSE-CHUAN CHOU şi FWU-SHING LIN, Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1295—1300.

T.S,

Hidrogenarea hexenei-1 catalizată pe compuşi cu ruteniu (II). Complexul diclor(trifenilfosfină) [NN—α—dimetil-aminoetil]-2-difenilfosfinoferocen ruteriu(II), preparat din $RuCl_2(PPh_3)_3$ prin deplasarea liganduluí, catalizează hidrogenarea grupărilor olefinice terminale în condiţii blînde. Legea de viteză experimentată pentru hidrogenarea hexenei-1 în *n*-butanol la 40°C dovedeşte o dependenţă de ordinul întîi faţă de olefină şi hidrogen şi o dependenţă inversă faţă de trifenilfosfina adăugată. Dependenţa de ruteniu variază de la ordinul 1 la 0,5 cu creşterea concentraţiei în metal. Datele cinetice, împreună cu cele spectroscopice şi studiile asupra reactivităţii complexului faţă de hidrogen, sînt interpretate ca o cataliză prin intermediul complexului de ruteniu care disociază un ligand fosfină pentru a produce specia activă.

RODGERS G. E., CULLEN W. R. şi JAMS B. R., Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1314—1318.

T.S.

Stabilitatea catalizatorilor de vanadiu din industria acidului sulfuric, în condiţii industriale. S-a urmărit activitatea catalizatorilor de vanadiu folosiţi în aparatele de contact din industria acidului sulfuric, în fabricile care lucrează cu gaze sulfuroase provenite din arderea piritelor. Pe baza datelor din producţie s-a stabilit că scăderea activităţii catalizatorilor de vanadiu este provocată de două cauze principale: modificarea structurii poroase a materialului-suport şi otrăviri chimice, în special datorită compuşilor fluorului.

PETROVSKAIA, G. I., IVANOV, A. A., MASLENNIKOV, B. M. ş.a., Him. Prom. nr. 6, iun. 1983, p. 354—356.

G.G.

Metanarea oxidului şi dioxidului de carbon pe carbonili metalici. A fost studiată cataliza hidrogenării oxidului de carbon pe clusteri de cobalt şi ruteniu fixaţi pe suport şi se descrie un catalizator de metanare pe bază de cobalt, deosebit de specific. Anumiţi clusteri de carbonili de ruteniu catalizează metanarea monoxidului de carbon independent de suportul catalizatorului. S-a găsit că $Ru_3(Co)_{12}$ fixat pe γ-Al_2O_3 este un catalizator potenţial pentru metanarea dioxidului de carbon.

FERKUL, H. E. şi Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1306—1308.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Extracţia analitică cu TOPO a uraniului din apă de mare. Oxizii de fosfină sînt unii din cei mai buni liganzi neutrii faţă de complecşii de uranil. Mai ales TOPO (oxidul de trioctilfosfină) este pe larg folosit în sisteme de extracţie lichid—lichid şi la diferite separări de uraniu. Autorii propun o metodă pentru determinarea uraniului în apă de mare printr-o analiză fluorimetrică. Metoda este simplă, rapidă şi dă rezultate foarte reproductibile. Ca factori care influenţează extractabilitatea uraniului au fost urmăriţi: influenţa timpului de extracţie, influenţa *p*H-ului, influenţa concentraţiilor în cloruri şi azotaţi, influenţa concentraţiei în TOPO, influenţa raportului volumetric între cele două faze.

DEGETO, S., FAGGIN, M., MORESCO, A. şi BARACCO, L., Bull. Chem. Soc. Japan. **56**, nr. 3, mart. 1983, p. 904—908.

E.B.

Separarea şi determinarea plumbului(II), argintului(I), cadmiului(II), taliului(I), bismutului(III) şi cuprului(II) prin precipitare selectivă cu tiocarbonat de potasiu (TCP) în prezenţă de EDTA şi complexoni similari. S-a făcut un studiu minuţios al reacţiilor de precipitare a tiocarbonatului de potasiu (TCP) cu un mare număr de ioni metalici, în prezenţă de EDTA şi alţi complexoni, anume DTPA, NTA, CDTA, HEDTA şi EGTA. Sînt descrise metode pentru mărirea selectivităţii reactivului de tiocarbonat şi separarea şi determinarea fiecăruia dintre ionii de Pb(II), Ag(I), Cd(II), Th(I) şi Bi(III) în prezenţa unui mare număr de ioni de metale comune, precum şi de ionii de Pt(IV), Pd(II) şi Au(III); separarea şi determinarea de ioni de Cu(II) în prezenţă de ioni de Co(II), Ni(II) şi Zn(II), separarea simultană şi determinarea de ioni de Cu(II) în amestecuri binare cu ioni de Pb(II), Ag(I), Cd(II), Th(I) şi Bi(III).

SINGH, K., GUPTA, R. D. şi BHATIA, P. G., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 1, mai 1983, p. 3—10.

A.W.

Utilizarea acidului caprinic drept reactiv pentru concentrarea urmelor de metale. S-a cercetat extracţia cationilor Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+} cu ajutorul unei soluţii 1M de acid caprinic în cloroform. S-a stabilit că toate metalele arătate se pot extrage cantitativ, la diferite valori ale *p*H-ului fazei apoase. Folosind o soluţie de acid caprinic în cloroform, în prezenţa unui adaos de fenantrolină, manganul se concentrează de 60 de ori; în prezenţa piridinei, cobaltul se concentrează de 80 de ori, iar nichelul — de 180 ori.

PIATNIŢKI, I. V., SUHAN, V. V., ONIŞCENKO, T. A. şi ONISCENKO, I.K., Ucr. Him. J., **49**, nr. 6, iun. 1983, p. 634—636.

G.G.

Analiză prin cromatografia de gaze a hidrocarburilor în produsele catalizei eterogene de gaze. Pentru stabilirea tuturor mărimilor necesare pentru bilanţarea maselor participante la proces, autorii au propus două variante. La prima variantă, amestecul de gaz/vapori de apă, care părăseşte reactorul, este condensat parţial, după care, stabilirea compoziţiei celor două faze se face prin cromatografie de gaze. La a doua variantă, amestecul fierbinte de gaz/vapori de apă, care părăseşte reactorul, este imediat supus unei analize de cromatografie de gaze. Sînt indicate bilanţurile de mase. Analiza prin cromatografie de gaze este discutată pe exemplul izomerizării şi unei slabe scindări a *n*-hexanului, în exces de hidrogen, pe un catalizator zeolitic de tip Leuna 8860 în reactor diferenţial, cînd rezultă metan, etan, propan, *i*-butan, 2,2-dimetilbutan, 2-metilpentan şi 3-metilpentan. Au fost folosite patru metode de cromatografie de gaze. Sînt evaluate şi arătate posibilităţile de aplicare a celor două variante.

BERGER, D., KATTANEK, S., Künne, H.-J. şi RIECK, I., Chem. Tech. (Leipzig), **35**, nr. 5, mai 1983, p. 256—268.

E.B.

Metodă rapidă de analiză a aliajelor de aluminiu prin polarografie în curent alternativ. A fost pusă la punct o nouă metodă rapidă de dozare a impurităţilor de Sb, Sn, Pb şi Zn în aliajele de aluminiu de compoziţia: 92% Al; 1,5% Cu; 0,5% Te; ~ 0,1% Pb, Sn, Zn; ~ 40% Sb. Determinarea polarografică a ionilor Sn, Pb, şi Zn se face în curent alternativ, în mediu neutru sau slab acid (fond de tartrat), iar a Sb în mediu acid (4M HCl). Durata totală a analizei este de o oră. Eroarea relativă a metodei este de ±5,0%.

VRUBLEVSKAIA, T. I., SUTER, O. M. şi BROVKINA, A. I., Zav. Lab., **49**, nr. 6, iun. 1983, p. 4.

G.G.

Două determinări reductometrice ale hidroxilaminei. La fierbere şi la o concentraţie alcalină corespunzătoare, hidroxilamina se reduce atît sub acţiunea hidroxidului feros, cît şi a ditionitului de sodiu, cantitativ la amoniac: $NH_2OH + 2Fe(OH)_2 + H_2O = NH_3 + 2Fe(OH)_3$ $NH_2OH + Na_2S_2O_4 + 2NaOH = NH_3 + 2Na_2SO_3 + H_2O$. Disproporţionarea hidroxilaminei, care acţionează opus reducerii sale cantitative: $3NH_2OH \rightarrow NH_3 + N_2 + 3H_2O$, la temperatura camerei şi la o concentraţie alcalină mică, este foarte lentă, în timp ce în cursul fierberii, viteza descompunerii creşte considerabil, iar la o concentraţie mare a hidroxidului devine comparabilă cu viteza de reducere. Într-un domeniu relativ larg de concentraţie a hidroxidului de sodiu, însă, disproporţionarea încă nu se manifestă, pe cînd reducerea are loc cantitativ. Această concentraţie alcalină s-a dovedit a fi în cazul reducerii cu hidroxid feros de 0,6—5 moli, iar în cel al reducerii cu ditionit de sodiu de 2,5—4 moli. Rezultatele au fost interpretate de autori admiţînd că reducerea este un proces mult mai rapid decît disproporţionarea. Distilarea amoniacului şi captarea lui în acid, urmată de retitrarea excesului de acid, oferă o metodă simplă, rapidă şi precisă pentru determinarea hidroxilaminei, perturbată doar de ionii de azotat şi de azotit.

CSIKKEL-SZOLNOKI, A. şi BARTHA, L. G., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 5, mai 1983, p. 193—195.

A.W.

Determinarea spectrofometrică a zirconiului cu sulfonitrozo E. În vederea măririi selectivităţii reacţiei de determinare a zirconiului, s-a cercetat reacţia ionului de Zr cu un derivat al ε-picraminei — sulfonitrozo E. A fost pusă la punct metoda de analiză pentru oţelurile aliate cu zirconiu, fără separarea prealabilă a impurităţilor însoţitoare. Determinarea zirconiului cu sulfonitrozo E se face la $\lambda = 550$ nm, $\varepsilon = 1{,}34 \cdot 10^4$. Determinarea nu este deranjată de prezenţa ionilor Al, V, Mo, Ti, Cu, Cr, Mn.

ORLOVA, E. S., SOMOVA, T. N. şi TIHONOVA, L. I., Zav. Lab., **49**, nr. 6, iun. 1983, p. 9—10.

G.G.

Metodă spectrofotometrică pentru determinarea urmelor de cupru din lapte. Cuprul este unul dintre metalele importante constatate în urme în materialele biologice. Prezenţa sa în lapte în cantităţi excesive cauzează scăderea conţinutului în acid ascorbic. Comunicarea raportează o metodă selectivă şi sensibilă de determinare a cuprului în diferite probe de lapte. Cu(II) interacţionează cu 4-(2-chinolilazo)fenol formînd un complex colorat violet (1 : 3), solubil în etanol. Complexul prezintă un maxim de absorbţie la 535 nm, în domeniul de *p*H 8.0—11,1. Sensibilitatea Sandell a reacţiei de culoare este de 0,0008 μg/cm² ($\varepsilon = 8{,}3 \cdot 10^4$) Se constată că reactivul este deosebit de selectiv pentru determinarea Cu(II) în prezenţa a diferiţi ioni metalici care interferă.

BARVA, S. , J. Indian. Chem. Soc., **60**, nr. 1, ian. 1983, p. 64—66.

T.S.

Hidroliza alcalină a cefadroxilului şi cefotaximului sodic şi determinarea spectrofotometrică a acestora. Pentru determinarea unor cefalosporine (Cefadroxil, Cefotaxim) se propune o metodă spectrofotometrică de precizie bazată pe o hidroliză prealabilă a celor două antibiotice în mediu alcalin la 100°C, timp de 1 oră.

Cefalosporinele, avînd o grupare aminobenzilică la C, prin hidroliză alcalină cu o soluţie de hidroxid de sodiu la *p*H ±8,5 dau ca produse principale de degradare sulf şi hidrogen. În cazul cefalexinei, aceasta se degradează prin aminoliză la *p*H 7—8,5 dînd un derivat dicetopiperazinic.

Sulful şi hidrogenul pot reacţiona direct cu N,N-dimetil-*p*-fenilendiamina în prezenţa unor ioni de fier pentru a produce albastru de metil, reacţie ce poate fi utilizată pentru determinarea spectrofotometrică a cefalosporinelor. Aceasta se poate aplica prin verificarea absorbţiei molare de albastru de metil la lungimea de undă de 667 nm şi producţia acestuia plecînd de la sulfură de sodiu. Metoda propusă este sensibilă şi precisă pentru determinarea cefalosporinei, avînd în vedere că această reacţie nu are loc în cazul penicilinei.

MARINI, D., Boll. Chim. Farm. **121**, nr. 12, dec. 1982, p. 658—664.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Produsele volatile rezultate prin hidroliza clorurii de aluminiu. Prin hidroliza $AlCl_3$ se formează o serie de compuşi volatili, cu structură de oxi- şi hidroxicloruri de aluminiu. În urma cercetării spectrale a produselor din hidroliza $AlCl_3$ a fost identificat un număr de 23 compuşi de hidroliză şi anume: Cl, HCl, AlCl, Cl_2, AlClOH, $AlCl_2$, $AlCl_2H_2O$, $AlCl_3$, Al_2OCl_2, $AlCl_3H_2O_3$, $Al_2Cl_2(OH)_2$, Al_2OCl_3, $Al_2Cl_3(OH)_2$, Al_2Cl_4, $Al_2Cl_2O_3$, Al_2Cl_4OH, Al_4Cl_3, Al_2Cl_5, $Al_3Cl_4O_2$, Al_2Cl_6, $Al_3Cl_4O(OH)_2$, $Al_3Cl_5O(OH)$, Al_3OCl_6.

VIRIN, L. I., GALEAŞIN, V. N., KUZMIN, N. M. ş.a., J. Neorg. Him, **28**, nr. 6, iun. 1983, p. 1384—1387.

G.G.

Studii în domeniul complecşilor cu peptide ai metalelor de tranziţie. 8. Interacţiunea cobaltului(II), nichelului(II) şi zincului(II) cu dipeptide cu conţinut de histidină. Autorii au studiat complecşii de cobalt(II), nichel(II) şi zinc(II) cu glicil-L-histidina (glihis), L-histidilglicina (hisgli) şi L-carnosina, prin metoda *p*H-metrică, uneori spectrofotometrică şi parţial prin metoda $^{13}C-RMN$. Rezultatele au arătat că deprotonarea grupei peptidamidice din glihis este favorizată de toţi cei trei ioni metalici. Hisgli este coordinat la ionii metalici „în gen de histidină", adică fără deprotonarea grupei peptidamidice. În cazul carnozinei, de asemenea, numai ionii de nichel(II) induc deprotonarea acestei grupe. Din sfera complecşilor micşti, autorii au studiat sistemele formate cu liganzii *B* de glicină, glicil-glicină şi histidină. Glicina şi glicil-glicina nu împiedică coordinaţia de glihis prin trei atomi de azot, din care cauză nu sînt prezenţi complecşi cu liganzi micşti într-o concentraţie decelabilă. La concentraţii de glihis şi de histidină comparabile cu ligandul *B* de histidină se formează complecşi cu liganzi micşti, dar în prezenţa unui exces de histidină se formează în cea mai mare parte numai complexul $M(His)_2$. Formarea complecşilor cu liganzi micşti este considerabilă în prezenţa ligandului *B* de nichel-carnozină. Cu cobalt(II), însă, se formează practic numai complecşii liganzilor *B*. Complexul cu cobalt(II)) al tuturor celor trei dipeptide poate lega în mod reversibil oxigen molecular şi îl poate ceda parţial sau aproape total. În cazul glihis-ului este probabil că $Co(AH_{-1})$ este complexul activ, în timp ce la hisgli şi la carnosină se poate presupune că prezenţa complecşilor bis este necesară pentru legarea oxigenului.

FARKAS, E., SÓVÁGÓ, I. şi GERGELY, A., Magy. Kém. Folyóirat. **89**, nr. 5, mai 1983, p. 207—215.

A.W.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Sinteza şi cercetarea supraconductibilităţii nitrurii de niobiu. Nitrura de niobiu cu structura de tipul NaCl reprezintă un compus cu parametri de supraconductibilitate ridicaţi, caracterizaţi printr-o mare stabilitate. A fost pusă la punct metoda de sinteză a nitrurii de niobiu supraconductoare, folosind drept material iniţial nitrura de niobiu suprastoichiometrică $NbN_{1,45}$, care s-a tratat termic în vid, la temperatura de 1100—1400 K. S-a obţinut NbN_x cu structură cubică, prezentînd o supraconductibilitate accentuată, care a fost caracterizată din punct de vedere structural şi electromagnetic.

DOMAŞNEV, I.A., GREBŢOVA, O. M., TORBOVA, D. D. şi TROIŢKI, V. N. Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 6, iun. 1983, p. 909—912.

G.G.

Corelarea dintre structură şi proprietăţile optice ale peliculelor subţiri de bioxid de zirconiu. Peliculele subţiri de ZrO_2, obţinute prin evaporarea în vid a ZrO_2, posedă proprietăţi optice, chimice şi mecanice deosebit de valoroase. Folosind metodele microscopiei electronice, spectrofotometrice şi electronografice, s-a urmărit dependenţa proprietăţilor optice ale peliculelor de ZrO_2 în funcţie de structura acestora. S-a stabilit că neomogenitatea indicelui de refracţie în grosimea peliculei se datoreşte creşterii dimensiunilor cristalitelor pe măsură ce creşte grosimea peliculei şi se măreşte temperatura suportului. La temperaturi ale suportului de 150—200°C, concomitent cu transformarea structurală a peliculelor din stare pseudoamorfă la cea cristalină, se remarcă o discontinuitate în valoarea indicelui de refracţie.

KRIVOŞEEV, N. V., ZAPLEŞKO, N. N. şi FEDOROV, N. F., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 6, iun. 1983, p. 916—919.

G.G.

Influenţa tratamentului termic asupra stării suprafeţei cristalelor aliate de fosfură de galiu. S-a stabilit experimental că, în urma tratamentului termic la temperaturi pînă la 1000°C, pe suprafaţa cristalelor aliate de fosfură de galiu se produc o serie de modificări structurale, care se datoresc următoarelor procese: volatilizării intense a fosforului şi, probabil, a impurităţilor de aliere; acumulării de galiu lichid în zonele în care s-a produs o deteriorare superficială; dizolvarea în galiul lichid a soluţiei solide, a impurităţilor de aliere şi a atomilor adsorbiţi de vapori; cristalizarea din topitură a unei faze solide, în sistemul fosfura de galiu — impuritate de aliere.

LOBANOV, A. A., Ucr. Him. J., **49**, nr. 6, iun. 1983, p. 605—608.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Procese heterogene în piroliza etanului. Reacţiile de piroliză termică a etanului în contact cu suprafeţe de SiO_2, C, KCl şi PbO au fost studiate prin trei metode, la concentraţii iniţiale cuprinse între $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ şi $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, la temperatură de 904 K. Tratamentul pereţilor reactorului cu carbon reduce perioada de inducţie şi randamentul în C_2H_4. Tratamentul pereţilor cu C, cu KCl sau PbO reduce randamentul în *n*-butan. Rezultatele sînt compatibile cu un mecanism radicalic, în care lanţurile sînt întrerupte prin distrugerea radicalilor C_2H_5. Pentru studiile în care se urmăreşte minimizarea inhibării reacţiilor la perete se recomandă reactoare curate, cu raport S/V mic şi menţinerea conversiei la valori reduse ale depunerii de carbon.

PACEY, P.D. şi WIMALASENA, J. H., Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1086—1091.

T.S.

Oxidarea catalitică selectivă folosind amestecuri hidrogen/oxigen. Oxidarea selectivă în soluţie a ciclooctenei la ciclooctanonă în atmosferă de hidrogen/oxigen, la temperatură ambiantă, a fost studiată în prezenţa unui catalizator complex de hidrură de iridiu (III). Hidrogenul acţionează ca doi echivalenţi de agent reducător acceptînd cel de-al doilea atom de oxigen din molecula de O_2 pentru a forma apa. Reacţia globală prezintă asemănări cu reacţiile de oxidare catalitică realizate de o clasă de enzime P 450. Datele spectroscopice indică transferul unui atom de oxigen la olefină prin intermediarul hidroperoxid (IrOOH), format prin includerea O_2 în legătura hidrurii metalice. Se observă ca reacţii secundare hidrogenarea catalitică a alchenei şi hidrogenoliza oxigenului.

ATLAY, M.T. Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1332—1338.

T.S.

Relaţii dintre structura unor acizi N-arilantranilici şi activitatea lor antiinflamatoare. Din seria acizilor N-arilantranilici cu utilitate terapeutică s-au dovedit: acidul flufenamic (Arlef®), acidul mefenamic (Ponstel®) şi, cel mai nou şi mai puternic, Meclomen®, sarea de sodiu a acidului mefenamic. Dintre cele trei metode prin care se pot sintetiza aceşti acizi se prezintă cea recentă, care utilizează sarea de 2-carboxifeniliodoniu. Metoda aleasă pentru a obţine un acid N-arilantranilic specific depinde de disponibilitatea precursorului componentei arilice şi de tipul de substituţie prezentă.

Analizîndu-se o serie de acizi N-arilantranilici — în majoritate obţinuţi prin condensare Ullmann-Goldberg utilizînd

anilină ca precursor al ciclului B (ciclul fără grupa carboxil) şi condiţiile cele mai favorabile ale acestei reacţii implicînd folosirea mai mult a derivatului 2-brombenzoat decît a celui clorurat, folosirea unei sări de potasiu prefabricată, a unui solvent aprotic miscibil cu apa şi a 4-etilmorfolinei ca bază — se constată că cea mai mare acţiune o manifestă derivaţii 2, 3, 6—, în parte datorită faptului că prin această substituţie cele două cicluri fenilice sînt perpendiculare.

Gruparea nitro în poziţia 3, utilizată în combinaţii, este mai activă decît se aştepta la început, iar rotaţia cauzată de interacţiunea sterică cu substituentul din poziţia 2 este favorabilă activităţii. De asemenea, şi grupările 3-dimetilamino şi 3-acetil determină modificări de activitate în cazul cînd există un substituent în poziţia 2.

Prin diferite substituţii şi analiza spectrală a compuşilor formaţi, se apreciază că la interpretarea rezultatelor trebuie avut în vedere că activitatea este influenţată atît de substituţie cît şi de o serie de factori ca: solubilitate, viteză de absorbţie şi de metabolizare, coeficient de distribuţie.

Derivaţii N-arilantranilici obţinuţi au fost testaţi farmacologic, biologic, pentru determinarea acţiunii lor antiinflamatoare, comparativ cu cea a fenilbutazonei şi indometacinului.

KALTENBRONN, J. S., SCHERRER, R. A., SHORT, F. W., JONES, E. M., BEATTY, H. R., SAKA, M. M., WINDER, C. V., WAX, J. şi WILLIAMSON, W. R. N., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 33, (1), nr. 4a, apr. 1983, p. 621—627.

M.M

Relaţia cantitativă dintre structura şi activitatea unor săruri cuternare de amoniu derivate de la sulfanilamidă. Combinarea a două molecule identice sau diferite de medicament prin formarea unei legături covalente constituie un aspect interesant al manipulării moleculare a compuşilor bioactivi. Aceasta s-a aplicat adesea fie la combinarea unor acţiuni biologice diferite într-o moleculă de medicament, fie în vederea obţinerii unui medicament cu activităţi mai mari decît suma activităţilor asociate a două molecule originale de medicament care acţionează independent.

După ce s-au sintetizat o serie de săruri de amoniu cuaternare, derivate de la sulfanilamidă, conţinînd două jumătăţi cu potenţial antibacterian, autorii analizează, cantitativ, relaţia dintre structura şi activitatea acestora cu ajutorul unor ecuaţii matematice.

Activitatea antibacteriană determinată împotriva a trei bacterii Gram pozitiv (Staphylococcus Aureus, Streptococcus Lanceolatus, Streptococcus Pyogenes), trei bacterii Gram negativ (Shigella Flexneri, Shigella Paradisenteriae, Klebsiella Pneumoniae), o micobacterie (Micobacterium Fortuitum) şi doi fungi (Saccharomices Cerevisiae şi Candida Albicans), se apreciază comparativ cu cea a sulfanilamidei prin măsurarea concentraţiilor minime de inhibare.

Relaţiile dintre activitatea antibacteriană şi lipoficitate, ale sărurilor de amoniu sintetizate, se exprimă prin coeficientul de repartiţie dintre octanol şi apă.

FERAPPI, M., CAROTTI, A. şi CASINI, G., Boll. Chim. Farm. **122**, nr. 2, febr., 1983, p. 73—78.

M.M.

Sintezele şi activitatea antibacteriană a unor bioxizi de pteridină-5,8 substituită. Bioxizii pteridinei-5,8 substituite se obţin prin reacţia furoxanilor cu compuşi carbonilici. Furoxanii se prepară fie prin reacţiia clorpirimidinelor cu o azidă sodică, fie prin diazotarea hidrazin pirimidinei urmată de descompunerea termică a compusului obţinut, sau prin înlocuirea grupării metoxi de la furoxani cu grupări aminice.

Se constată că bioxizii de pteridină-5,8 substituită manifestă o activitate antibacteriană împotriva unor microorganisme Gram negativ cum ar fi Escherichia Coli, Klebsiella pneumonie şi Proteus vulgaris.

Se descriu detaliat sintezele compuşilor şi rezultatele testărilor în vitro se prezintă tabelar, comparativ, reliefîndu-se concentraţiile la care aceşti compuşi acţionează antibacterian în funcţie de microorganism.

BINDER, D., NOE, C. R., PRAGER, B. C. şi TURNOWSKY, F., Arzneim.-Forsch./Drug Res. 33(I), nr. 6, 1983, p. 803—805.

M.M.

Imidazol-2-nidroxibenzoat (ITF 182), un compus antiinflamator inhibitor al producerii de tromboxan. Avînd în vedere că acidul salicilic (acidul 2-hidroxibenzoic) ca agent terapeutic este binecunoscut dar are efecte iritante, ceea ce nu permite o administrare sistematică, şi că cei mai mulţi derivaţi ai acestuia cauzează ca efecte secundare intoleranţă gastrică şi risc hemoragic, pentru a se obţine un compus cu o bună activitate antiinflamatoare, analgezică, antipiretică, dar cu o toxicitate scăzută şi capabil în acelaşi timp să producă o acţiune de inhibare a producţiei de tromboxan, A 2 (TXA_2), fără schimbări însemnate în metabolizarea acidului arahidonic (AA) a fost sintetizat imidazol 2-hidroxibenzoat (ITF 182), o sare formată din 1 mol de imidazol şi 1 mol de acid 2-hidroxibenzoic. Noul produs, care este o pulbere albă, cristalină, foarte solubilă în apă, se dovedeşte, prin studiu farmacologico-biologice, a avea o activitate antiinflamatoare, analgezică, antipiretică asemănătoare cu cea a acidului acetilsalicilic, asociată cu o scăzută toxicitate gastrică atît în tratamentul acut, cît şi în cel cronic, fiind un inhibitor selectiv al tromboxanului, reducînd şi producerea de acid arahidonic.

PAGELLA, P. G., BELLAVITE, O., AGOZZINO, S., DONA, G. C., CREMONESI, P. şi De SANTIS, F., Arzneim.-Forsch./Drug Res. 33(1), nr. 5, mai 1983, p. 716—726.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Separări de amestecuri de gaze prin adsorbţie. În general, amestecurile de gaze sînt separate prin rectificare sau adsorbţie. La separarea prin rectificare trebuie produsă o cantitate de $(v + 1)$ ori mai mare de component ce fierbe mai uşor (v fiind raportul de reflux). Acest lucru este necesar energetic mai ales la amestecuri cu puncte de fierbere apropiate sau azeotrope. La separarea de amestecuri de gaze prin absorbţie fizică este necesar un solvent de mare capacitate. Dacă numai unul din mai multe componente trebuie absorbit, atunci agentul de spălare trebuie să aibă o selectivitate bună. O altă posibilitate de separare a unui amestec de gaze o reprezintă adsorbţia. Separarea amestecurilor de gaze în paturi de adsorbant se poate baza pe efectul steric, efectul de echilibru sau pe efectul cinetic. La efectul steric, microporii permit străbaterea numai a celor molecule care sînt mai mici decît diametrul microporilor. Apare, deci, o acţiune de sitare. La efectul de echilibru, un component este legat cu mult mai puternic decît celelalte componente. Efectul cinetic se bazează pe faptul că molecule foarte mobile difuzează în adsorbant relativ repede în comparaţie cu cele mai puţin mobile. Regenerarea adsorbanţilor se face de obicei după procedeul cu schimbare de temperatură sau după procedeul cu schimbare de presiune. Sînt discutate cîteva exemple de separări de gaze pe baza celor trei efecte menţionate: separării de izo-/*n*-parafine, purificarea hidrogenului necesar gazului de sinteză, separarea azot/oxigen, separarea propenă/propan, separarea etan/metan şi separarea acetilenă/etilenă pe site moleculare.

MERSMANN, A., MÜNSTERMANN, U. şi SCHADL, J., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 6, iun. 1983, p. 446—458.

E.B.

Influenţa domeniilor de curgere cu două faze asupra proprietăţilor de separare a plăcilor perforate. Domeniul de acţiune a plăcilor perforate este limitat de o limită superioară de încărcare şi de o limită inferioară de încărcare. În interiorul acestor limite există diferite domenii de curgere. La încărcări mici cu lichid şi viteze mari ale vaporilor, lichidul este rupt în picături mici. Se vorbeşte de un regim de picături sau un regim de spray. La încărcări mari

cu lichid şi viteze relativ mici de vapori, jeturile de lichid ieşite din orificiile plăcii sînt întoarse din drum şi dispersate parţial în bule mici. Se vorbeşte de o curgere de emulsie sau o curgere de bule. Între aceste două domenii principale există un domeniu de trecere, „regimul mixt". În articol se arată legăturile între domeniile de curgere şi caracteristicele acţiunii plăcilor perforate. Se discută antrenarea lichidului, înălţimea lichidului sau Hold-up, amestecarea axială, densitatea medie a stratului format din două faze, capacitatea regimului de picături, capacitatea regimului de emulsie, gradul de acţiune a plăcii şi neidealitatea, gradul de acţiune a plăcii ca o nouă corelaţie.

ZUIDERWEG, F. J., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 6, iun. 1983, p. 459—466.

E.B.

Coalescenţa unor picături fine într- n pat de particule cu granulaţie medie. Separări mecanice lichid-lichid sînt sprijinite deseori de procese auxiliare la care picături mici se unesc în picături mai mari. O variantă favorabilă este ajutarea dispersiei printr-un pat de particule solide care sînt umezite intensiv de faza lichidă. În modul acesta, pe particule se pot orîndui într-un film de suprafaţă picături care nu se alipesc la contact direct. Autorii au studiat coalescenţa unor picături fine pe dispersii de ulei Diesel în apă şi paturi de granule de teflon. Stabilizarea picăturilor a fost făcută cu un agent tensioactiv. Încercările de coalescenţă au fost efectuate discontinuu. S-a constatat că are loc un echilibru între coalescenţă şi redispersie, care poate fi descris printr-un model de reacţie de echilibru. S-a stabilit o relaţie pentru desfăşurarea procesului, care, însă, nu este fundamentată teoretic, dar ale cărei parametrii pot fi interpretaţi, ceea ce reprezintă un avantaj esenţial faţă de modelele matematice formale.

BERGER, W. şi RICHTER, M., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 6, iun. 1983, p. 313—315.

E.B.

Trecerea de la o scară la alta în ingineria chimică. Inginerul chimist are de-a face de regulă cu realizarea în tehnică a unor procedee la care transformări chimice şi microbiologice de substanţe sînt cuplate cu schimburi de masă, căldură şi moment şi ca atare se comportă altfel pe scară de laborator decît pe scară industrială. Prin urmare, asemenea procese depind de scara instalaţiei. De aceea, indiferent dacă este vorba de trecerea la o scară superioară („scale-up") sau la o scară inferioară („scale-down"), trecerea modelară este dependentă de o serie de probleme, legate de fundamentele teoriei modelare, derivată, la rîndul ei, de la teoria similitudinii, aceasta bazîndu-se pe analiza dimensională. În articol, după un scurt istoric al acestor teorii, se discută principiile fundamentale ale teoriei similitudinii, pe bază de exemple: pierderea de presiune a unui fluid omogen în tub drept, capacitatea de amestecare într-un lichid prin care trece un gaz, separarea prin flotaţie în sistemul solid/lichid, distrugerea pe cale mecanică a unei spume, aerarea la suprafaţă în bazine cu nămol activat pentru purificarea apelor reziduale.

ZLOKARNIK, M., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 5, mai 1983, p. 363—372.

E.B.

Metode moderne ale tehnicii de măsurare şi control şi însemnătatea lor pentru automatizarea unor procese de inginerie chimică. Dezvoltarea tehnicii automatizării este caracterizată în ultimii ani prin înaintarea furtunoasă a microelectronicii. Microprocesoarele permit construirea unor sisteme automate extraordinar de flexibile şi eficiente, caracterizate prin noţiunea „inteligenţă repartizată". Prelucrarea informaţiilor necesare automatizării nu se mai efectuează central, într-un calculator, ci decentral, în unităţi de automatizare aferente diferitelor etape ale procesului. În tehnica ingineriei chimice, sistemele de automatizare moderne, deşi foarte eficiente, sînt folosite în general pentru implementarea algoritmilor de reglare clasice, ceea ce reprezintă 90—95% din reglările ivite. Restul de 5—10% din cazuri reprezintă cazuri dificile de măsurare, dirijare şi reglare şi nu pot fi rezolvate decît prin metode moderne teoretice de sistem. Aceste metode se bazează în mare parte pe premisa existenţei unor cunoştinţe cu privire la comportarea procesului, care pot fi formulate sub forma unui model matematic de proces. Mare însemnătate revine procedeelor de măsurare bazate pe model. Ele permit mărirea considerabilă a valorii de informaţie a mărimilor măsurate. Permiţînd totodată recunoaşterea din timp a unor stări de reacţie periculoase, procedeele de măsurare bazate pe model pot contribui la conducerea sigură a unor procese în cazul reactoarelor care, din motive economice, trebuie să funcţioneze în apropierea unor domenii periclitate de explozii.

GILLES, E. D., Chem.-Ing.-Tech., 55, nr. 6, iun. 1983, p. 437—446.

E.B.

Criterii de dimensionare a unui reactor CSTR cu reciclu. Reactor pentru oxidarea cumenului. Reactoarele industriale pentru oxidarea cumenului la hidroperoxid de cumen pot fi simulate cu un model care prevede amestecarea completă a gazului cu lichidul. Lucrarea se ocupă cu dimensionarea termică a unui reactor în care are loc un regim de reacţie „lent". Alura curbei de căldură dezvoltată la reacţia de oxidare a cumenului şi condiţiile de lucru adoptate în mod normal fac posibilă prezenţa mai multor stări de regim. Pentru evitarea conducerii reactorului în regim termic nestabil este necesară adoptarea unei configuraţii adecvate de schimb termic. Modelul de simulare pentru proiectarea reactorului din punct de vedere termic permite determinarea modului de lucru şi temperaturii de funcţionare al reactorului. Este propusă şi o metodologie, valabilă în cazul general al reactorului CSTR, care constă în obţinerea unui profil sintetic al configuraţiei schimbului termic. Este indicată, de asemenea, o metodă pentru trasarea curbei limită sub care sînt situate punctele caracterizate de un regim termic instabil.

CHIANESE, A. şi MAZZAROTA, B., Ing. Chim. Ital., 19, nr. 3—4, mart.-apr. 1983, p. 31—40.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cercetări cu privire la reacţiile parţiale la formarea carburii de calciu. 2. Cercetări cu privire la formarea carburii de calciu din oxid de calciu şi carbon. Comportarea fizico-chimică a materialelor cu carbon exercită, la temperaturi de reacţie pînă la 1800°C, o influenţă asupra reactivităţii carbonului în reacţia cu oxidul de calciu. Această influenţă se bazează pe transformările de structură ale materialelor cu carbon, la temperatura de reacţie. Ea nu este prea mare. Există alţi parametri (temperatura, granulometria materiilor prime, conţinutul de oxizi străini în materia primă etc.) care influenţează mai puternic reducerea decît structura materialelor cu carbon. S-a stabilit că formarea carburii de calciu din oxid de calciu şi carbon are loc mai repede decît descompunerea carburii de calciu, la temperaturi peste 1700°C, şi că formarea carburii de calciu depinde mai mult de temperatură decît descompunerea carburii de calciu. Considerînd valabilitatea unui „mecanism în două trepte" rezultă că formarea carburii de calciu este influenţată în esenţă de acei parametri care determină reducerea oxidului de calciu. Posibilităţile de formare a carburii de calciu, discutate în articol, nu au fost dovedite pînă în prezent şi au numai un caracter de model.

HELLMOLD, P. şi GORDZIEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 6, iun. 1983, p. 297—301.

E.B.

Influenţa încălzirii indirecte a cărbunilor asupra procesului de formare a hidrogenului sulfurat. S-a urmărit influenţa vitezei de încălzire a cărbunilor superiori, în procesul de producere a cocsului, asupra reacţiei de formare a hidrogenului sulfurat. Încercările s-au efectuat la viteze de încălzire de 2—22 K/minut, în intervalul de temperatură de 150—920°C. S-a constatat că prin mărirea vitezei de încălzire are loc o mărire a vitezei de formare şi degajare a H_2S.

STRAKA, P. şi BUCHTELE, J., Chem. Prům., 35/58, nr. 5, mai 1983, p. 240—243.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Îngrăşăminte lichide pe bază de acid polifosforic, clorură de potasiu şi amoniac. S-a cercetat procesul de producere a îngrăşămintelor lichide concentrate pe bază de polifosfaţi de potasiu-amoniu, pornind de la acidul polifosforic termic, cu un conţinut de 76,7% P_2O_5 total. Tehnologia propusă constă în atacul KCl cu acid polifosforic, la un raport $P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,5$, urmată de dizolvarea polifosfatului de potasiu în apă şi de amonizarea soluţiei cu NH_3 pînă la $pH = 7$. Soluţiile obţinute sînt practic neutre şi posedă caracteristici corespunzătoare pentru a fi utilizate în agricultură.

NAMAZOV, S. S., KUBAEV, A. H. şi MAŞARIPOV, S., J. Pricl, Him., 56, nr. 5, mai 1983, p. 969—972.

G.G.

Procedeu pentru purificarea de fluoruri a acidului fosforic de extracţie. S-a pus la punct un nou proces tehnologic pentru purificarea de fluoruri a acidului fosforic de extracţie, caracterizat prin folosirea ca agenţi de precipitare pentru fluor a unor reactivi ieftini — naftenaţii de potasiu şi de sodiu, care rezultă ca deşeuri într-o serie de procese petrochimice. Prin introducerea naftenaţilor metalelor alcaline în acidul fosforic impurificat cu fluor, are loc precipitarea fluorului sub formă de fluosilicaţi alcalini, insolubili. Conţinutul de fluor din acidul fosforic se reduce de la 1,9% la 0,5—0,6%, gradul de defluorare fiind de 70—75%.

NABIEV, M. N., GAFUROV, K. şi KOROSTELEVA, V. I., Him. Prom., nr. 6, iun. 1983, p. 348—351.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Epurarea apelor reziduale la instalaţiile dezo prin condensare mixtă de acizi graşi în două trepte cu obţinerea unei fracţiuni îmbogăţite în tocoferol. Articolul relatează despre o condensare mixtă de acizi graşi în două trepte, al cărei scop este respectarea dispoziţiilor legale privind apele reziduale. Prin introducerea celei de-a doua trepte de condensare, se obţin două calităţi diferite de acizi graşi: fracţiunea 1 poate fi ajustată la aproximativ 1—3% substanţe nesaponificabile, iar în fracţiunea 2 se obţine un acid gras îmbogăţit în tocoferol şi fitosterine, cu pînă la 30% substanţe nesaponificabile, care prezintă interes pentru industria cosmetică şi farmaceutică. Un alt avantaj al acestei concepţii este acela că, dată fiind contaminarea relativ mai mică a aburului secundar, înainte de condensare, este posibilă şi utilizarea condensatoarelor răcite cu aer, întrucît, în special componenţele de acizi graşi cu punctele de solidificare mai ridicate sînt îndepărtate în mod eficient.

LIEBING, H., LAU, J. şi KARWIESE, R., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 85, nr. 7, iul. 1983, p. 289—292.

A.W.

Caracterizarea pentaeritritei. S-a cercetat influenţa prezenţei formaldehidei asupra parametrilor cinetici fundamentali în procesul de cristalizare a pentaeritritei din soluţii apoase. Creşterea conţinutului de formaldehidă în soluţii duce la descreşterea vitezei liniare relative de cristalizare a pentaeritritei, însă concomitent are loc o creştere a vitezei relative de nuclearizare, ceea ce are drept consecinţă o schimbare a compoziţiei granulometrice a produsului. La o creştere a conţinutului de formaldehidă de la 0 la 2,9% grav., dimensiunile cristalelor de pentaeritrită descresc de la 0,5 la 0,14 mm.

ZIAK, J., Chem. Prům. 33/58, nr. 6, iun. 1983, p. 300—302.

G.G.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa grupelor funcţionale asupra aderenţei unor pelicule de răşini alchidice pigmentate cu dioxid de titan. Există o relaţie calitativă între datele de adsorbţie şi aderenţa unor filme de lacuri pe metale. De asemenea s-a constatat că o funcţionalitate de acid are o contribuţie esenţială la capacitatea de aderenţă, spre deosebire de funcţionalitatea hidroxil. Autorii au cercetat detaliat influenţa grupelor funcţionale asupra aderenţei unor pelicule de răşini alchidice, pigmentate cu TiO_2 (anatas). Peliculele au fost depuse pe table de oţel laminate la rece. Răşinile au fost supuse unor modificări, efectuate în două moduri. După prima variantă, grupele hidroxil au fost blocate parţial prin acetilare. La a doua variantă, două răşini alchidice, cu diferite cifre de aciditate, au fost combinate astfel încît să rezulte funcţionalitatea de acid urmărită. În continuare, valorile de aderenţă au fost corelate cu rezultate determinărilor de adsorbţie la care au fost supuse răşinile alchidice pe pulbere de fier, drept echivalent al tablei de oţel. A rezultat că odată cu creşterea conţinutului de grupe carboxil, aderenţa creşte pînă la un maxim. Variaţii ale conţinutului de grupe hidroxil nu influenţează sensibil aderenţa.

KANNAN, M. V. K. şi SAMPATHKUMARAN, P. S., Farbe Lack, 89, nr. 7, iul. 1983, p. 509—513.

E.B.

Lianţi pentru vopsele şi lacuri astăzi şi mîine. La dezvoltarea unor noi sisteme de lianţi şi lacuri s-a urmărit în primul rînd economisirea de solvenţi, economisirea de energie şi materiale la aplicare, o mai bună protecţie anticorosivă, raţionalizarea proceselor de depunerea lacurilor. Articolul tratează lăcuirea prin electroîmplîntare (electroforeză), o variantă interesantă a acestui proces, cunoscută ca „Electro-Power-Coating", diferiţi lianţi pentru lacuri diluabili cu apă, pentru aplicare convenţională, şi care se usucă la aer şi la sobă, tendinţele de dezvoltare din domeniul dispersiilor pentru vopsele, mai ales al dispersiilor de co- şi terpolimeri, suspensiile apoase de lacuri în formă de pulberi („Slurry Paints"), dispersiile apoase de răşini epoxidice, răşinile acrilice, întărirea lacurilor cu radiaţii de electroni, noi vopsele „antifouling".

ZIMMERMANN, R., Farbe Lack, 89, nr. 7, iul. 1983, p. 499—508.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Distilarea extractivă pentru obţinerea stirenului din condensatul de piroliză. Un interes special prezintă amestecurile de hidrocarburi care rezultă la piroliză în vederea obţinerii de etilenă, deoarece, pe lîngă olefinele inferioare, benzinele de piroliză conţin şi diolefine, aromatice şi alte componente deosebit de reactive. Astfel trebuie menţionat în primul rînd stirenul. Se ridică problema găsirii de posibilităţi pentru izolarea acestui compus din amestecuri care conţin predominant hidrocarburi aromatice C_8. Distilarea obţinută permite o îmbogăţire în stiren pînă la circa 30%. Ca urmare s-a recurs la o separare selectivă cu ajutorul unor solvenţi adecvaţi, respectiv la o distilare extractivă. Ca solvent a fost folosit N-metil-ε-caprolactama. Încercările au fost efectuate într-o instalaţie de laborator cu funcţionare continuă, formată dintr-o coloană cu circa 40 talere teoretice. Au fost obţinute fracţiuni de stiren cu o puritate peste de 99%, adecvate pentru polimerizări. Randamentul în stiren a fost de 93%. S-a construit un model matematic pentru izolarea stirenului, respectiv mai multe variante de model. Toate aceste modele matematice se bazează pe relaţia NRTL.

WEHNER, K., STEINBRECHER, M., KARTHE, J. şi HRADETZKY, G., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 6, iun. 1983, p. 281—283.

E.B.

Cercetări cu privire la stabilitatea termică şi chimică a unor amestecuri de solvenţi selectivi pe bază de N-metil-ε-caprolactamă în condiţiile de lucru ale unei extracţii de hidrocarburi aromatice, pe scară industrială, după procedeul AREX. Realizarea cerinţelor de înaltă stabilitate termică şi chimică este o condiţie fundamentală pentru aplicabilitatea în industrie a unui sistem de solvenţi pentru extracţia de hidrocarburi aromatice. Ca urmare, în timpul dezvoltării procedeului AREX s-au efectuat cercetări detaliate cu privire la comportarea de selectivitate şi capacitate a unor amestecuri de solvenţi cu N-metil-ε-caprolactamă drept com-

ponent de bază, cît şi cu privire la comportarea chimică a unor asemenea amestecuri în condiţiile unei încărcări termice permanente, aşa cum este de aşteptat la o instalaţie de extracţie de hidrocarburi aromatice. Autorii au folosit ca sistem de solvenţi N-metil-ε-caprolactamă şi etilenglicol. S-a urmărit influenţa temperaturii asupra formării de produse condensate, cu mase moleculare mai mari, formate ca reziduu. Încercările au fost efectuate în autoclave, deci în sistem închis, timp de 1000 ore. S-a constatat o dublare a cantităţii de produse reziduale la o ridicare de temperatură de circa 10 K. S-au efectuat cercetări şi într-o instalaţie industrială, deci în sistem deschis. S-a constatat că formarea reziduului are loc mult mai repede decît în sistem închis. Sînt formulate concepţii cu privire la structura produselor reziduale şi se dă o schemă ipotetică cu privire la desfăşurarea formării produselor reziduale.

WEHNER, K. KISAN, W. şi KIRSCHKE, K., Chem. Tech. (Leipzig), 35, nr. 6, iun. 1983, p. 284—287.

E.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Utilizarea oxizilor superiori ai nichelului ca oxidanţi în procesele de purificare a apelor reziduale. Se ştie că o serie de substanţe toxice prezente în apele reziduale (de exemplu: alcoolii, formaldehida, aminele ş.a.) se oxidează greu cu clor activ, în special cînd impurităţile se găsesc în cantităţi mici. În vederea denocivizării substanţelor arătate, a fost pus la punct un nou procedeu, bazat pe neutralizarea apelor reziduale prin oxidare cu hidroxizii oxizilor superiori ai nichelului [$Ni(OH)_2$, $Ni_2O_3.xH_2O$, $NiO_2\ xH_2O$], care se formează prin acţiunea hipocloritului de sodiu asupra hidroxidului de nichel. Se expun bazele teoretice şi tehnice ale noului procedeu şi se dă schema tehnologică de principiu a procesului. Procedeul a fost verificat la scară industrială experimentală.

KOJEMEAKINA, I. N., PLEHOTKIN, V. F. şi LODIGHINA, L. S., Him. Prom., nr.6 , iun. 1983, p. 341—344.

G.G.

Radioactivitatea spectrofotometrică în mediul de lucru datorită folosirii de materiale zirconofere. Determinarea spectrofotometrică indirectă a expunerii prin inhalare. În industriile ceramice, de materiale refractare şi siderurgice se folosesc numeroase produse ce conţin zirconiu. Prezenţa în pulberile acestor materiale a unei radioactivităţi, datorită conţinutului de urme de uraniu şi toriu din mineralele zirconifere, face necesară evaluarea radioprotectoare a emanaţiilor din cauza riscului de contaminare a muncitorilor prin inhalare de pulberi. Datorită activităţii specifice mici a pulberilor, determinarea dozelor la persoane devine dificilă cu metode radiometrice, necesitînd recoltarea pulberilor suspendate într-o cantitate mare de aer. Autorii au propus un procedeu care permite stabilirea, pe cale spectrofotometrică, a conţinutului de zirconiu folosind probe de pulberi recoltate după tehnica uzuală de control al mediului înconjurător. Metoda pusă la punct prevede etapele succesive: determinarea conţinutului de zirconiu din materia primă zirconiferă sau din produsul finit: măsurarea activităţii specifice totale a materialului şi stabilirea contribuţiei componentelor ale diferitelor familii radioactive naturale; corelaţia dintre activitate şi conţinutul în zirconiu; recoltarea şi măsurarea pulberii suspendate; analiza conţinutului de zirconiu din pulbere; determinarea indirectă a activităţii pulberii; calculul expunerii prin inhalare şi evaluarea radioprotectoare.

CASTELLO, G., BECCARIA, A. M., TEALDO, G. şi POGGI, G., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 4, apr. 1983, p. 251—254.

E.B.

PROTECŢIA MUNCII

Criterii pentru evaluarea pericolelor de aprindere în urma unor lichide încărcate electrostatic. Pentru evaluarea pericolelor de aprindere este necesară dobîndirea de cunoştinţe cu privire la potenţialul electric maxim cauzat prin procesul de încărcare în condiţiile respective şi cu privire la capacitatea de aprindere a descărcărilor produse. Articolul prezintă cunoştinţele actuale referitoare la această problemă şi criteriile după care pot fi evaluate pericolele de aprindere prin lichide încărcate electrostatic. Astfel, în cazul tancurilor cu lichide care se pot încărca, sînt discutate probleme legate de încărcarea unor lichide curgătoare, repartiţia sarcinilor şi a potenţialelor în tancuri, condiţiile pentru descărcarea unor gaze inflamabile, criteriile pentru o umplere sigură a tancurilor, tancuri şi conducte din materiale nemetalice. În afară de consideraţiile cu privire la încărcarea de lichide monofazice, adică nu conţin substanţe solide sau lichide insolubile, sînt luate în consideraţie sistemele bifazice, adică suspensiile şi emulsiile, care manifestă o mare capacitate de încărcare, ceea ce are importanţă în procesele de amestecare. Alte probleme discutate sînt legate de vaporizarea lichidelor şi de curăţirea tancurilor, respectiv de încărcarea norilor de ceaţă formaţi în timpul curăţirii cu jeturi de lichid.

KRÄMER, H., Chem.-Ing.Tech., 55, nr. 6, iun. 1983, p. 419—428.

E.B.

DIVERSE

Reacţiile adverse ale medicamentelor manifestate asupra pielei. Reacţiile adverse ale medicamentelor manifestate asupra pielei se înscriu între cele mai obişnuite reacţii adverse cauzate de acestea. Importanţa reacţiilor adverse variază de la minor pînă la posibilitatea de a pune viaţa în pericol. Aceste reacţii pot fi nealergice: alopecie, purpura, infecţii secundare, şi fototoxice şi alergice, urticarie, prurit, dermatite de contact, reacţii fotoalergice. Uneori ca urmare a administrării unor medicamente apar reacţii mai puţin obişnuite dar cu un potenţial ridicat cum ar fi dermatitele exfoliative (sindrom erythroderm). Gradul de periculozitate al acestora implică o cercetare intensă în această privinţă la elaborarea de noi preparate farmaceutice.

LINDA L. HART şi W. FRESTON, Am. J. Pharm., 154, nr. 3, iul. sept. 1982, p. 87—88.

M.M.

Raport privind perfecţionarea sistemului TTK. Sistemul TTK (Toaster/Trockner/Kühler = prăjire/uscare/răcire, combinate într-o singură maşină) a fost elaborat în 1970/1971 şi descris în 1975. De atunci au fost construite un mare număr de asemenea aparate, în special în S.U.A. Ele au fost instalate mai ales din considerentul cheltuielilor de investiţie mici şi în special, datorită lipsei elementelor de transport între diferitele trepte operaţionale, asigurîndu-se în acest fel şi o contaminare mai mică prin fermentaţie. Dezavantajele de pînă acum, manifestate printr-un consum relativ ridicat de energie electrică au constituit imboldul pentru încercări de perfecţionare a acestui sistem. În cursul exploatării primelor instalaţii s-a constatat că nu numai consumul de energie electrică, dar şi cel de abur poate fi redus, iar în afară de aceasta s-a verificat că îndepărtarea benzinei din şrotul de extracţie duce la conţinuturi de benzină reziduală surprinzător de scăzute. În legătură cu o îndepărtare prealabilă corespunzătoare a benzinei, consumul de energie electrică la fazele de uscare şi răcire poate fi de asemenea redus semnificativ. În afară de aceasta, în anumite condiţii este posibilă uscarea şrotului fără abur.

SCHUMACHER, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel 85, nr. 6, iun. 1983, p. 220—223.

A.W.

Substanţe aromatizante specifice pentru margarină, obţinerea lor din lapte şi produse lactate. Este binecunoscută marea importanţă peentru economia naţională a margarinei în toate ţările lumii. Datorită metodelor de analiză moderne, se cunosc la ora actuală peste 300 substanţe aromatizante din lapte şi produse lactate. Unele nu pot veni în consideraţie pentru aromatizarea margarinei, dar în general pot fi considerate drept baza de materiale

aromatizante pentru margarină. În scop demonstrativ se prezintă posibilităţi de formulare, fără pretenţii de perfecţiune şi avînd doar menirea de a sublinia schimbările petrecute în ultimii 50 ani pe tărîmul aromatizării. Se aminteşte, fără să se insiste legislaţia alimentară şi cea de brevete din acest domeniu. Se indică posibilităţile de obţinere a substanţelor aromatizante naturale pe viitor.

KARG, J. E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109(59), nr. 11—12, 21 iul. 1983, p. 327—330.

A.W.

Cercetări prin modelare pentru elaborarea unor preparate cu înaltă eficienţă de protecţie contra luminii. Se descriu diferite cercetări prin modelarea pentru elaborarea unor preparate cu înaltă eficienţă de protecţie contra soarelui. O serie de experienţe arată că, la acelaşi conţinut de filtre, factorul de protecţie contra luminii este influenţat în mod semnificativ pozitiv de creşterea conţinutului de apă. În alte experienţe au fost examinate efectele de protecţie contra luminii ale unor preparate pe bază anhidră şi de emulsii. Formulările cu ulei oferă o slabă protecţie contra luminii. La emulsiile cu sarea de sodiu solubilă în apă a acidului 2-fenil-benzimidazol-5-sulfonic, emulsiile de ulei în apă sînt mai eficiente decît emulsiile de apă în ulei. La elaborarea preparatelor cu factori ridicaţi de protecţie contra luminii trebuie luate în consideraţie, în afară de concentraţia filtrelor de UV, hidrofilia sau lipofilia substanţei filtrelor, tipul de preparat şi conţinutul de apă. Se descrie controlul unui aşa-numit sunblocker în experienţe de laborator şi în aer liber.

CHARLET, E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, nr. 10, 16 iun. 1983, p. 281—284.

A.W.

Tendinţe de dezvoltare la procedeele de spălare în gospodării. Se prezintă rezultatele unor cercetări privind evoluţia actuală pe piaţa de detergenţi. Aceste cercetări privesc economia de energie în gospodării şi reducerea cantităţii de fosfaţi la spălat. Au fost examinate două procedee posibile conform metodicii uzuale de spălat, şi anume, procedeul de spălare într-o singură baie, la 95°C, cu doze micşorate de detergent (100, 80, 65, 50% din doza pentru două băi) şi procedeul într-o singură baie, la 60°C, cu diferite tipuri de detergent. În ambele cazuri s-a utilizat şi un detergent pulbere fără fosfaţi. Principalele rezultate ale cercetărilor pot fi rezumate astfel: a) La rufele cu un grad de murdărire mediu, detergenţii foarte bine aleşi pot da la procedeul într-o singură baie, la 95°C performanţe egale sau superioare celor de la procedeul cu două băi, utilizînd doar 65% din doza de detergent prevăzută pentru două băi; b) La 60°C, prin procedeul cu o singură baie, se pot obţine rezultate bune cu sisteme de detergenţi foarte diferite (produs lichid, pulbere activă decolorantă, detergent lipsit de fosfaţi); c) La ambele procedee s-au obţinut rezultate favorabile şi cu detergenţi fără fosfaţi, într-o singură baie.

SOMMER, U. şi MILSTER, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109, nr. 9, 1 iun. 1983, p. 251—255.

A.W.

Industria chimică a lumii în anul 2000. Conform celor mai moderate pronosticuri cunoscute actualmente, în industria chimică a lumii, valoarea producţiei se va dubla pînă în anul 2000. Ca distribuţie geografică, fenomenul cel mai decisiv va fi multiplicarea producţiei ţărilor în curs de dezvoltare, care însă nu va atinge nici în modul acesta un sfert din producţia mondială. Producţia chimică a Europei de est va creşte de peste două ori, apropiindu-se astfel de un sfert din producţia mondială. Schimbul de produse chimice între Europa de est şi Europa de vest va creşte de patru ori, dar proporţia lui va rămîne scăzută în comparaţie cu comerţul chimic mondial, ce se va tripla. În ce priveşte tehnologia, chimia C_1, biochimia şi electrochimia vor cîştiga teren în mod accentuat. Drept consecinţă, baza de materii prime se va diversifica, devenind mai disponibile şi diversele sorturi de cărbuni, şisturile bituminoase şi nisipurile cu gudron. Hidrocarburile se vor elibera într-o măsură mărită de utilizarea energetică, în favoarea celei chimice. Unităţile productive mai mici vor dobîndi o importanţă crescîndă şi vor favoriza repartiţia teritorială mai dispersă. O condiţie importantă a acestei dezvoltări este aceea ca separarea constatată actualmente dintre grupurile de ţări şi ramuri ale ştiinţei să scadă într-o cît mai mare măsură.

MALPAS, R., Magy. Kém. Lapja, 38, nr. 4—5, apr.-mai 1983, p. 141—149.

A.W.

Relaţia dintre structura chimică şi alergenitate la aminele aromatice. Bazat pe cunoştinţele actuale clinice şi experimentale privind sensibilitatea pielii în contact cu aminele aromatice, autorii relatează relaţia existentă, eventual, între structura chimică şi alergenitatea acestor substanţe.

Ştiut fiind că *p*-fenilendiamina posedă proprietăţi alergenice, prin analogie cu această structură moleculară se apreciază că structura chimică generală a alergenelor poate fi formulată:

Se consideră că există teoretic cinci posibilităţi privind proprietăţile care caracterizează structura chimică a compuşilor de acest tip: 1. nucleaul aromatic; 2. prezenţa în poziţiile para ale nucleului a oricăror doi substituenţi; 3. prezenţa în poziţiile para a doi substituanţi bine definiţi; 4. prezenţa unui substituent definit în nucleu, considerînd că al doilea substituent în poziţia para nu exercită nici un efect asupra activităţii biologice a compusului; 5. prezenţa unui substituent definit în nucleu în timp ce alt substituent influenţează alergenitatea compusului, prin schimbarea sau atenuarea intensităţii sale. Excluzîndu-se primele două posibilităţi, autorii ajung la concluzia că: proprietăţile sensibilizante ale aminelor aromatice sînt induse de grupa de amină primară din moleculă; alergenitatea aminelor aromatice este legată de bazicitatea care rezultă din acţiunea substituenţilor prezenţi în nucleul de amină (substituenţii donori de electroni modifică acţiunea alergică a aminelor, în timp ce acceptorii de electron atenuează această activitate); efectul substituenţilor depinde nu numai de tipul acestora dar şi de poziţia lor în nucleu faţă de grupa aminică (poziţia orto pare excepţională, deoarece această substituţie, chiar printr-un donor de electron, atenuează alergenitatea).

MALKOWSKI, J. şi colab., Dermatosen, im Beruf. u. Umwelt, 31, nr. 2, febr. 1983, p. 48—50.

M. M.

Dermatită profesională de contact alergică la hidrazină. Hidrazina şi derivaţii săi, de exemplu: hidratul de hidrazină ($N_2 \cdot H_4H_2O$) şi sulfatul de hidrazină ($N_2H_6 \cdot SO_4$) nu sînt obligatoriu substanţe toxice pentru piele şi mucoase, dar deţin un potenţial de sensibilizare a acestora cauzînd alergii de contact şi dermatite de contact alergice profesionale. Este analizat un caz de dermatită de contact alergică la hidrazină discutîndu-se originea sa profesională. Se subliniază necesitatea luării unor măsuri de protecţie şi purtarea de echipament de protecţie de către personalul care manipulează asemenea substanţe.

Comparativ cu date din literatură se descrie succint difuziunea hidrazinei şi derivaţilor săi, reliefîndu-se rolul important pe care îl deţin în inducerea de eczeme profesionale. La aceste reacţii în schimb s-au referit şi alţi autori analizînd alergiile cauzate de medicamente ca Isoniazid şi Dihidralazin.

KEILIG, W. şi SPEER, U. Dermatosen in Beruf u. Umweit, 31, nr. 1, 1983, p. 25—27.

M. M.

Indicatori tehnico-economici '80

68. *p-XILENUL*

a. Procedeul ARCO

Acest procedeu permite separarea *p*-xilenului de mare puritate dintr-un amestec de xileni, prin cristalizare fracţionată, în două etape.

În acest procedeu, în prima etapă amestecul de xileni este răcit cu ajutorul unor schimbătoare de căldură şi introdus într-un prim cristalizor, ce funcţionează la temperaturi variind între —40 şi —50°C. De aici, el este, după filtrare, trimis la un al doilea cristalizor, ce funcţionează la temperaturi variind între —55 şi —70°C.

Cristalizoarele sînt răcite indirect, cu ajutorul unui circuit de etilenă. Cel de-al doilea cristalizor funcţionează la temperaturi apropiate de punctul eutectic, aşa încît recuperarea *p*-xilenului este foarte apropiată de maximul teoretic.

Şlamul cu cristale rezultat din al doilea cristalizor este centrifugat, cu ajutorul unei centrifuge cu funcţionare continuă, care separă cristalele cu 85—90% *p*-xilen de filtrat. Filtratul, după ce preia o parte din conţinutul caloric al amestecului brut de xileni supus separării, răcindu-l, este trimis la o instalaţie de izomerizare.

Cristalele de *p*-xilen astfel separate sînt trecute la a doua etapă de cristalizare. În acest scop, ele sînt topite şi apoi introduse într-un cristalizor ce funcţionează la temperaturi între —20 şi 0°C în funcţie de compoziţia amestecului iniţial de xileni şi de puritatea finală dorită a *p*-xilenului. Acest cristalizor este răcit indirect, cu ajutorul unui circuit de propan. Şlamul de cristale rezultat este supus centrifugării, pentru separarea cristalelor de lichid. Filtratul bogat în *p*-xilen se amestecă cu xilenii introduşi ca materie primă, în prima etapă de cristalizare. Cristalele rămase pe centrifugă sînt spălate cu toluen şi apoi topite. Soluţia rezultată este introdusă într-o coloană de separare, de unde, pe la partea superioară, se separă toluenul, ce se recuperează şi se recirculă în instalaţia pentru spălarea *p*-xilenului, iar pe la baza coloanei se separă *p*-xilenul de mare puritate.

Randamentul global de separare a *p*-xilenului este de 90% din cel teoretic. Consumurile specifice de utilităţi pe tona de *p*-xilen cu puritate de minim 99,5% sînt următoarele:

— abur de joasă presiune, kg	410
— abur de medie presiune, kg	340
— energie electrică, kWh	475
— apă de răcire, m³	79

Procedeul descris este aplicat în opt instalaţii industriale, amplasate în 5 ţări, dispunînd de o capacitate totală de producţie de 375 000 t *p*-xilen de 99,5%. În general, instalaţiile de separare a *p*-xilenului sînt amplasate pe aceleaşi platforme cu instalaţiile de izomerizare, pentru obţinerea unor cantităţi cît mai mari de *p*-xilen, din aceeaşi cantitate de amestec de xileni, respectiv din aceeaşi cantitate de materie primă.

b. Procedeul Maruzen Oil

Acest procedeu permite obţinerea *p*-xilenului de mare puritate (minim 99,9%) din amestecul de xileni prin cristalizare şi izomerizare. În acest procedeu, amestecul de xileni, prerăcit indirect cu ajutorul filtratului rezultat de la prima centrifugare, este apoi răcit direct, prin introducerea etilenei în amestec. Şlamul format conţine *p*-xilenul sub formă de cristale, care sînt separate prin centrifugare. Acestea sînt parţial retopite şi centrifugate, din nou, pentru obţinerea *p*-xilenului de mare puritate. Filtratul rezultat de la prima centrifugare este supus izomerizării într-un reactor cu catalizator în pat fix, iar produsele rezultate de la izomerizare împreună cu filtratul de la a doua centrifugare şi cu amestecul proaspăt de xileni sînt introduse în instalaţia de separare a *p*-xilenului, prin cristalizare.

Întrucît procedeul descris permite utilizarea ca materie primă a unei game largi de fracţiuni aromatice, provenite din prelucrări diferite, consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de *p*-xilen diferă, în funcţie de compoziţia materiei prime folosite şi de concentraţia acesteia în *p*-xilen. Pentru exemplificare, s-au ales două cazuri, valoarea investiţiei fiind estimată, în Japonia, în preţuri 1981.

În cazul 1, ca materie primă se foloseşte un amestec de hidrocarburi aromatice cu următoarea compoziţie:

— etilbenzen	18%
— *p*-xilen	20%
— *m*-xilen	42%
— *o*-xilen	20%

În cazul 2, ca materie primă se foloseşte o fracţiune provenită de la reformare, conţinînd 32% xileni.

Pentru obţinerea a 100 000 t/an *p*-xilen, indicatorii tehnico-economici sînt următorii:

	Cazul 1	Cazul 2
Materii prime, t/an	127 000	371 000
Subproduse rezultate:		
— hidrocarburi aromatice		
— C_7—C_9, t/an	27 000	—
— benzină auto, t/an	—	269 200
— hidrocarburi gaze, t/an		1 800
Costul instalaţiei, mil. dolari	16	26
Consumuri specifice de t de p-xilen		
Combustibil, kcal	$3{,}6 \times 10^6$	$3{,}2 \times 10^6$
Energie electrică, kWh	380	200
Apă de răcire, m³	100	200
Catalizatori şi chimicale, dolari	12	2,2
Manoperă directă operatori pe schimb	3	3
Durata de utilizare a catalizatorului, ani	4	3

Procesul descris este aplicat industrial în trei instalaţii, totalizînd o capacitate de producţie de 105 000 t/an *p*-xilen, de minim 99,9%.

c. Procedeul Mitsubishi

Acest procedeu permite separarea, sub formă de produse de mare puritate, a *m*-xilenului, a *p*-xilenului şi a *o*-xilenului precum şi a etilbenzenului dintr-un amestec de hidrocarburi aromatice, prin extracţie cu solvenţi şi distilări fracţionate. De asemenea, acest procedeu permite separarea selectivă a *m*-xilenului dintr-un amestec de xileni sau din produsul rezultat de la izomerizarea acestui amestec.

În acest procedeu, amestecul de xileni este introdus într-un extractor, împreună cu un solvent alcătuit din HF şi BF_3, într-un diluant ce se recirculă. *m*-Xilenul astfel separat este supus izomerizării, la temperaturi şi presiuni moderate. După izomerizare, amestecul de *o*-, *m*- şi *p*-xilen este din nou trimis la extracţie, cu ajutorul solventului menţionat.

m-Xilenul astfel rezultat este supus fracţionării, pentru separarea produselor mai grele ce se formează în timpul extracţiei şi a izomerizării.

Fracţiunea de hidrocarburi aromatice rezultată după extracţia *m*-xilenului este introdusă într-o instalaţie de distilare, pentru separarea etilbenzenului de amestecul de *o*- şi *p*-xileni. Acest amestec este fracţionat în continuare, pentru separarea *o*-xilenului de *p*-xilen. *P*-xilenul brut astfel rezultat este purificat la *p*-xilen, de minim 99,5%, printr-o singură cristalizare.

Autorii procedeului susţin că, în comparaţie cu procedeul convenţional, acesta prezintă următoarele avantaje:
— separarea etilbenzenului şi a *o*- şi *p*-xilenului este mult mai uşor de realizat, ca urmare a separării selective anterioare a *m*-xilenului;
— concentraţia în *p*-xilen, obţinută prin procesul de izomerizare aplicat, este mai mare decît în procedeele convenţionale de izomerizare în fază de vapori la temperaturi ridicate;

— întrucît complexul format de *m*-xilen şi solventul de extracţie folosit acţionează şi drept catalizator de izomerizare, schimbînd numai condiţiile de lucru, izomerizarea decurge fără folosirea unui nou catalizator;
— întregul procedeu necesită presiuni şi temperaturi de lucru relativ moderate în comparaţie cu alte procedee;
— procedeul este extrem de flexibil, permiţînd obţinerea celor trei izomeri ai xilenului la proporţiile dorite;
— conversia *m*-xilenului la *p*-xilen se obţine cu randament mai mare, întrucît în fracţiunea ce se supune izomerizării nu există *o*-xilen;
— *m*-xilenul obţinut are o puritate de peste 99%.

Procedeul descris este utilizat în Japonia în trei instalaţii industriale.

d. Procedeul Isomar — UOP

Acest procedeu de izomerizare a amestecului de xileni permite aducerea oricărui amestec de hidrocarburi aromatice C8 în proporţii de non-echilibru, la proporţii de echilibru.

Ca materii prime, pot fi folosite orice amestecuri de hidrocarburi aromatice C8, ca de exemplu, fracţiunile provenite de la reformarea catalitică sau de la piroliza benzinei. Acestea din urmă pot conţine pînă la 40% etilbenzen, fără ca acest conţinut ridicat să creeze dificultăţi în procedeul de izomerizare.

Procedeul constă din introducerea fracţiunii de hidrocarburi aromatice C8, folosită ca materie primă, într-un reactor de izomerizare, cu catalizator în pat fix, în prezenţa hidrogenului. Produsele rezultate din reactor sînt supuse fracţionării, pentru a elimina atît fracţiunile mai uşoare cît şi fracţiunile mai grele rezultate ca subproduse. Din fracţiunea rămasă de hidrocarburi aromatice C8 izomerizate se separă *p*- şi *o*-xilenul, restul fiind reintrodus în circuit. Pentru obţinerea *p*-xilenului pur, o instalaţie de separare Isomar trebuie cuplată cu o instalaţie Parex sau cu o instalaţie convenţională de cristalizare.

Prin cuplarea unei instalaţii Isomar cu o instalaţie Parex, dintr-o materie primă conţinînd 25,5% etilbenzen, 14,0% *p*-xilen, 41,0% *m*-xilen şi 19,5% *o*-xilen, se obţine *o*-xilenul, în proporţie de 19,6% şi *p*-xilenul, în proporţie de 70,6%.

Procedeul descris este aplicat industrial în 14 instalaţii, alte 9 instalaţii fiind în curs de montaj.

69. *DETERGENŢI*

a. Procedeul Ballestra

Acest procedeu continuu permite sulfonarea şi/sau sulfatarea alcoolilor graşi naturali şi sintetici, a alcoolilor alchilbenzenilor liniari sau ramificaţi, a alcoolilor etoxilaţi şi, în general, a tuturor materiilor prime de bază necesare industriei detergenţilor.

În acest procedeu, bioxidul de sulf este obţinut prin arderea sulfului elementar, într-un curent de aer uscat, iar trioxidul de sulf, prin trecerea bioxidului de sulf rezultat printr-un turn umplut cu catalizator.

În funcţie de destinaţia produselor, procesul de sulfonare decurge în două variante. În prima, variantă, denumită în cascadă, materia primă supusă sulfonării este trecută succesiv dintr-un sulfonator în altul, în timp ce trioxidul de sulf este introdus simultan în toate sulfonatoarele, în cantităţi strict dozate în fiecare sulfonator, unde este dispersat în masă cu ajutorul unor turbine speciale. Pe această cale, se realizează o creştere continuă şi controlată a gradului de sulfonare în fiecare sulfonator.

În cazul anumitor materii prime, ca de exemplu dodecilbenzenul, produsele de sulfonare, colectate de la mai multe sulfonatoare, sînt trimise într-un reactor de omogenizare, în care are loc terminarea reacţiei şi evacuarea trioxidului de sulf rezidual, prin insuflare de aer în masa de reacţie. Stabilizarea produsului sulfonat se realizează prin adăugarea unor mici cantităţi de apă.

În cea de-a doua variantă, care se foloseşte la prepararea de produse sulfonate destinate fabricării şamponului şi a altor produse tensioactive, sulfonarea decurge într-un reactor vertical, multitubular, în care, fiecare ţeavă este folosită la realizarea unui film de lichid în cădere, pe suprafaţa căruia vine în contact cu o cantitate dozată de trioxid de sulf.

Această variantă permite obţinerea, prin sulfonare, a unor produse de calitate superioară, datorită faptului că permite realizarea unui control mai eficient al temperaturii de sulfonare.

Acizii sulfonici realizaţi prin oricare din cele două variante sînt apoi neutralizaţi.

Procedeul descris este industrializat în circa 150 de instalaţii, folosind varianta în cascadă, şi în alte 10 instalaţii, în care sulfonarea decurge în film.

b. Procedeul Maruzen Oil

Acest procedeu permite obţinerea de detergenţi alcalini, necesari fabricării de uleiuri lubrefiante, pornind de la alchilfenoli, şi cuprinde cinci faze.

În prima fază, are loc simultan o reacţie de sulfurare şi de adiţie a calciului, într-un reactor cu dispozitiv de amestecare, în care se introduce, sub amestecare continuă, alchilfenol, glicol, sulf, un compus al calciului şi ulei mineral.

După cîteva ore, în condiţii de temperatură controlată, reacţiile sînt terminate, aşa încît a doua fază constă din distilarea masei de reacţie, pentru eliminarea apei formate şi a glicolului nereacţionat.

Reziduurile de la distilare sînt tratate cu bioxid de carbon, la presiuni de 1—10 at, timp de cîteva ore şi, recirculate, operaţie ce constituie cea de-a treia fază.

Cea de-a patra fază constă din filtrarea distilatului printr-un filtru sub presiune, iar cea de-a cincea fază din distilarea filtratului sub vid, pentru separarea şi recuperarea alchilfenolului nereacţionat.

Detergentul alcalin astfel preparat are următoarele proprietăţi:

Greutate specifică, la 15,4°C	1,04
Vîscozitate, la 100°C CS	105
Indice de alcalinitate, mg KOH/g	215
Calciu, %	7,6
Sulf, %	2,7

Indicele de alcalinitate putînd varia, în funcţie de cerinţele beneficiarilor.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de produs finit sînt următoarele:

Alchilfenol, kg	395
Ulei mineral, kg	455
Alte materii prime, y (1981)	15 000
Energie electrică, kWh	480
Abur, t	12
Apă de răcire, m^3	110
Apă de răcire salină, m^3	560
Combustibil, kg	120
Azot, Nm^3	34

Procedeul descris este acoperit de brevetul S.U.A. 4 123 371 şi este aplicat industrial într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 3 000 t/an, amplasată în Japonia.

M.L.

(Continuare în nr. 12/1983)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C.— Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, Bucureşti, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

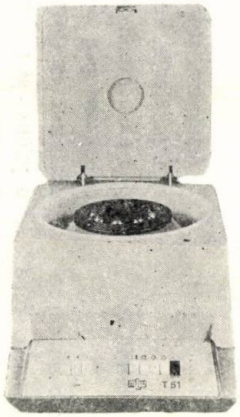
Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

TEHNICĂ DE LABORATOR din RDG

CENTRIFUGELE DE LABORATOR MLW PREZINTĂ:

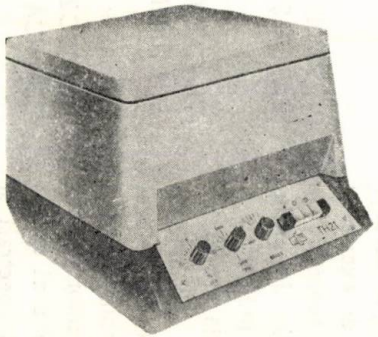
● o gamă largă de utilizare ● construcție modernă ● deservire ușoară ● comandă electronică ● un program cuprinzător de rotoare ● sistem de antrenare robust ● norme internaționale de securitate ●

T51 Centrifugă de masă



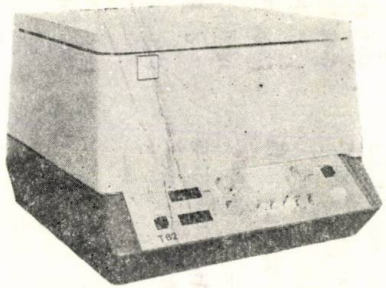
— produs de vîrf cu productivitate ridicată pentru utilizarea curentă în laborator
— nivel de zgomot redus datorită carcasei moderne din poliuretan expandat
— reducerea timpului de centrifugare prin valori de accelerare și o mare capacitate de frînare
— programarea prin reglaj electronic a trei turații diferite
— blocarea mecanică și electronică a capacului garantează securitatea maximă în exploatarea centrifugii

TH21 Centrifugă de masă



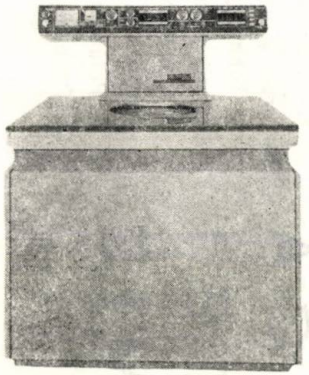
— centrifugă specială pentru determinarea valorii hematocritului
— rotorul hematocritului poate fi echipat cu încă trei microrotoare
— programul hematocritului face posibilă realizarea unui timp de centrifugare minim, o exploatare eficientă a centrifugii putînd fi adaptat normelor specifice ale țării respective
— noul produs are aceleași caracteristici ale valorii de întrebuințare ca și centrifuga T 51

T62 Centrifugă de masă



— produs de vîrf cu productivitate ridicată
— centrifugare rațională cu stocarea programului în memorie
— indicarea numerică a turației și a timpului de funcționare
— carcasă estetică din poliuretan expandat

UP65 Ultracentrifugă



— program de centrifugare zonală
— indicarea numerică a turației
— indicarea numerică a temperaturii
— reglarea valorilor limită ale temperaturii
— programare automată a conectării pompei de difuzie
— limitator de turație
— frînă variabilă
— nivel de zgomot redus
— deservire ușoară

Solicitați prospectele noastre detaliate!

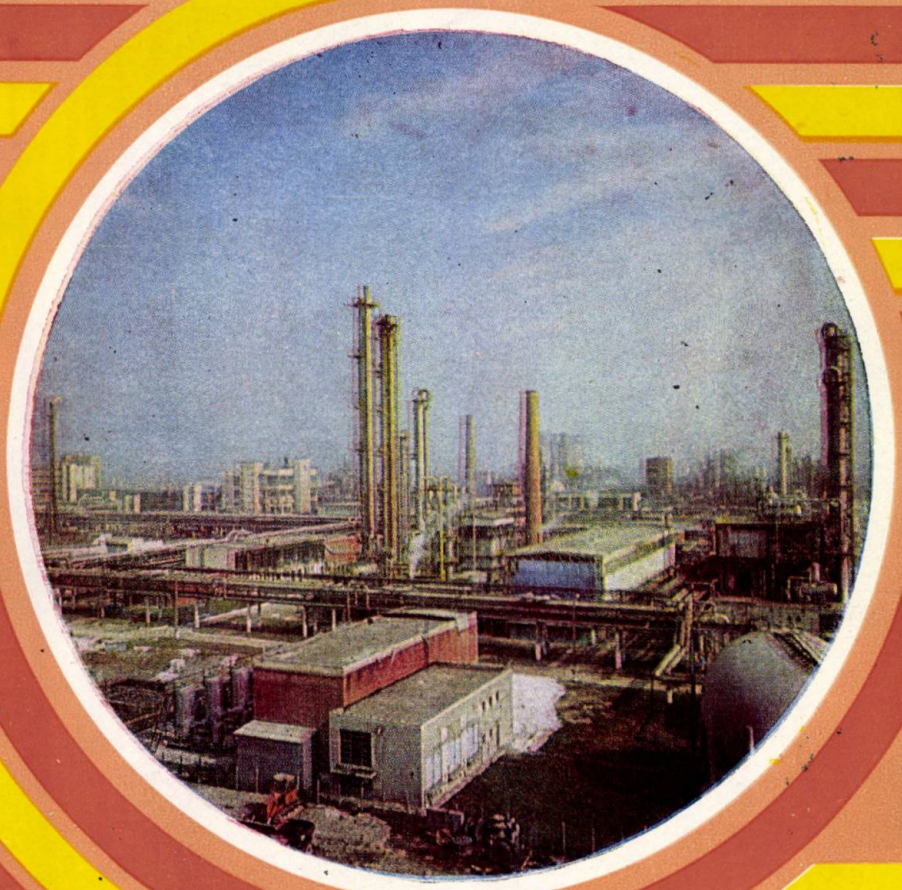
Exportator: **MLW intermed-export-import**
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR – 1020 Berlin, Schicklerstrasse 5/7, P. O. B. 17

Partenerul nostru în Republica Socialistă România:
Secția de tehnică medicală
din cadrul Agenției comerciale
a Ambasadei R.D.G în R.S.R.
Str. Dumbrava Roșie 4, București, R. S. România

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea



PRODUCE ŞI LIVREAZĂ

SORTIMENTE DE POLICLORURĂ DE VINIL

OLTVIL — uz electrotehnic
OLTVIL — uz biomedical
OLTVIL — ambalaje pentru produse alimentare
OLTVIL — de la 58—70
Copolimeri clorură de vinil-acetat de vinil pentru discuri, lacuri şi vopsele

PESTICIDE PENTRU AGRICULTURĂ

DIIZOCAB

OLTICARB

OREDON

OLTITOX

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică electrolitică de î
puritate
Leşie caustică 50%
Clor lichefiat
Acid clorhidric 32%
Sodă caustică fulgi

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE METALE NEFEROASE ŞI RARE BUCUREŞTI

INTREPRINDEREA DE ALUMINIU SLATINA

Str. Piteştilor nr. 116 • Telefon: 11901—11905 • Telex: 47218
Slatina • Jud. Olt

Produce şi livrează

- Blocuri din aluminiu sau aliaje de aluminiu
- Bare rotunde turnate semicontinuu vertical din aluminiu sau aliaje de aluminiu
- Plăci dreptunghiulare turnate semicontinuu vertical din aluminiu sau aliaje de aluminiu
- Sîrmă semifabricat din aluminiu turnată şi laminată continuu
- Plăci din aluminiu turnate continuu orizontal
- Blocuri din aluminiu rafinat
- Plăci dreptunghiulare turnate semicontinuu vertical

ALRO

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR REFINERIES AND
PETROCHEMISTRY
PLOIEȘTI — ROMANIA

PETROCHEMICAL WORKS

"SOLVENTUL"

TIMIȘOARA—ROMANIA

Producer and supplier of

● PLASTICIZERS AND AUXILIARIES

— Di-2-ethylhexyl phthalate, Ist, IInd and electrotechnical grades
— Dibutyl phthalate
— Di-2-ethylhexyl adipate
— Di-2-ethylhexyl sebacate
— Epoxidated soybean oil
— 2-Ethylhexyl epoxystearate
— Propylene glycol polyadipate

● INTERMEDIARIES FOR POLYURETANES

— Diethylene glycol and trimethylolpropane polyadipate
— Diethylene glycol polyadipate, treated and fireproof
— Diethylene glycol and glycerol polyadipate, treated

● ESTER SOLVENTS

— Ethyl acetate, technical grade
— *n*-Butyl acetate, technical grade

● MISCELLANEOUS PRODUCTS

— High density polyethylene
— 2-Ethylhexanol
— I-Buthanol
— Acetic acid, purified and technical grades
— Retort charcoal

For further information regarding its products, "SOLVENTUL" is at your disposal.

PETROCHEMICAL WORKS
"SOLVENTUL"
TIMIȘOARA — ROMANIA
Code 1900, 25 GĂRII Str.
Telephone: 11851
Telex: 043259

Centrala industrială de metale neferoase și rare București

întreprinderea metalurgică de metale neferoase copșa-mică

Str. Fabricii, nr. 1 • Copșa Mică • Jud. Sibiu

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- zinc rafinat termic
- plumb electrolitic
- cadmiu
- bismut
- stibiu
- acid sulfuric
- sulfat de zinc lichid și cristalizat
- sulfură de stibiu
- antimoniat de sodiu
- pulberi de zinc

romanian chemical fertilizers

INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exported by

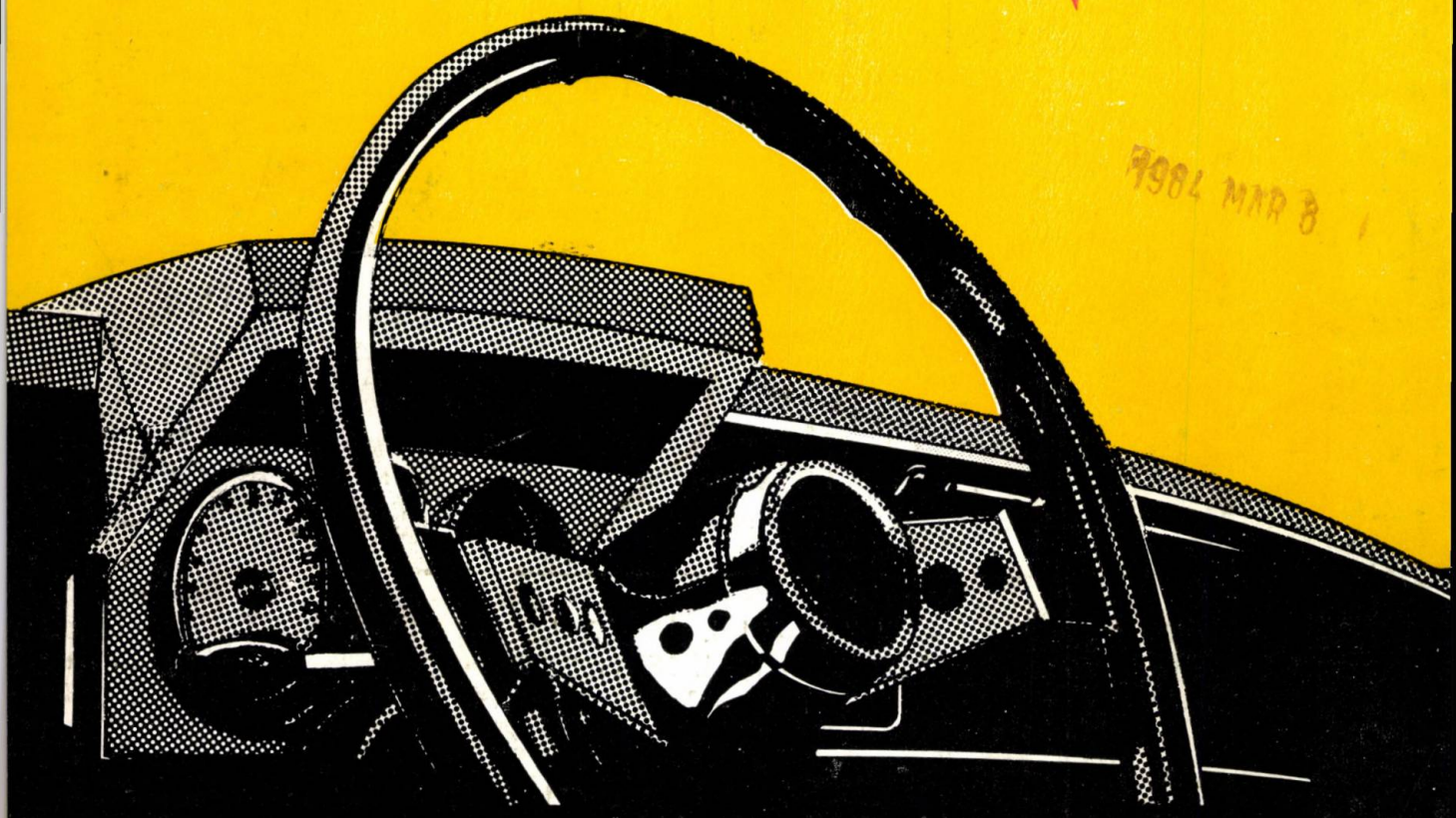
danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

292 B, Str. Independenței • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B. 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



7984 MAR 8

"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT

Bucharest — Romania

E 1446
Negyeczet

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1983
vol. 34 pag. 1061—1156
Chem. Abs.:
RCBUAU 34 (12) 1061—1156 (1983)

12

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE RÎMNICU VÎLCEA

COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA

Str. Uzinei, nr. 1 • Telefon : 16101—16106 • Telex : 048271 • Rîmnicu Vîlcea

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ

SORTIMENTE DE POLICLORURĂ DE VINIL

OLTVIL — uz electrotehnic
OLTVIL — uz biomedical
OLTVIL — ambalaje pentru produse alimentare
OLTVIL — de la 58—70
Copolimeri clorură de vinil-acetat de vinil pentru discuri, lacuri și vopsele

PESTICIDE PENTRU AGRICULTURĂ

DIIZOCAB

OLTICARB

OREDON

OLTITOX

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică electrolitică de înaltă puritate
Leșie caustică 50%
Clor lichefiat
Acid clorhidric 32%
Sodă caustică fulgi

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1983
vol. 34 pag. 1061—1156
Chem. Abstr.
RCBUAU 34(12) 1061—1156 (1983)

12

FL. BADEA; L. BADEA (vicepreşedinte); AL. BALABAN; FELICIA CORNEA; G. DEIXNER; GH. DINU; VIORICA DOBRESCU; I. HAIDUC; V.V. JINESCU; MARIA IONESCU (preşedinte); C. LUCA; D. I. MARCHIDAN; A. MĂGUREANU; R. MIHAIL; NELIA MIHĂILĂ (redactor şef adjunct); G. MUSCA; N. POPOVICI; Ş. SAIDAC; D. SĂNDULESCU; CAMELIA STANCIU (redactor); S. ŞERBAN; A. TEODORU; RODICA VÎLCU; P. ZUGRĂVESCU

M. IONESCU
Omagiu tovarăşei academician doctor inginer ELENA CEAUŞESCU 1064

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU şi D. ZĂVOIANU
Derivaţi 1,1'-spiro-bis-indanici 1069

V. PĂRĂUŞANU şi I. PONORAN
Sinteza unor produse superficial active pe bază de condensări ale formaldehidei. II 1075

D. MACAROVICI, D. POLVEREJAN şi Z. HEGEDUS
Studiu asupra conversiei cromatului de sodiu în bicromat de sodiu cu bioxid de carbon 1084

S. MATACHE şi D. CORDUNEANU
Termolabilitatea substanţelor. III. Evaluarea erorii relative la determinarea indicelui de termolabilitate 1089

G. MARIA, LIU CHING TAO şi R. MIHAIL
Analiza modelelor cinetice disponibile şi alegerea modelului adecvat pentru simularea comportării reactorului de hidrogenare a nitrobenzenului 1093

V. PAMFIL
Calculul numărului de talere şi al refluxului optim al coloanelor de distilare 1100

D. ANGHEL, G. POPESCU şi D. LÖWY
Determinarea tensidelor ionice din şampoane cu ajutorul electrodului cu membrană lichidă dodecilsulfat selectiv 1106

E. CORDOŞ, I. CĂTINEANU, L. SAVICI, A. MORARU, D. POP şi M. ZBUCEA
Spectrofotometru modular de construcţie românească 1111

S. PĂSĂRIN, A. NICULESCU, Ş. CURCĂNEANU şi E. GEORGESCU
Fază staţionară indigenă utilizată în cromatografia pe strat subţire pentru controlul purităţii N-metilcarbamatului de 1-naftil (Oltitox) 1116

M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI şi I. RĂDOI
Metoda coulometrică pentru aprecierea comportării la coroziune ale unor aliaje de plumb 1120

E. R. DUSCHKA şi I. SAS
Studiul experimental tensiometric în vederea îmbunătăţirii constructive a rezervoarelor din POLSTIF 1125

SCURTE COMUNICĂRI

F. C. GEORGESCU, E. I. GEORGESCU, F. CHIRALEU şi E. G. GEORGESCU
Obţinerea unor noi derivaţi pirolo(1,2-c)pirimidinici 1130

C. I. CHIRIAC
Ciclodeshidratări cu acid clorsulfonic-dimetilformamidă. O metodă convenabilă pentru sinteza 1, 3, 4-oxadiazolilor din diaroilhidrazine 1131

M. BOZEŞANU, I. IOSIF şi N. I. IONESCU
Piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezenţă de metan 1132

M. FĂGĂRĂŞAN şi E. FĂGĂRĂŞAN
Determinarea 7-hidroxi-trifluoperazinei prin spectrometria de masă 1133

D. CEAUŞESCU, V. ELIU-CEAUŞESCU şi M. ELIU-CEAUŞESCU
Procedeu nomografic pentru calculul abaterii standard 1134

• Brevete 1068 • Cronică 1124 • Documentare 1144 • Noutăţi pe meridiane 1136
• Recenzii 1083, 1099, 1105, 1110, 1115, 1129.

Coperta: Întreprinderea de fire şi fibre poliamidice — Roman. Aspect interior

CONTENTS

M. IONESCU

Homage Paid to Academician Doctor Engineer Elena Ceauşescu 1064

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, D. ZĂVOIANU

1,1'-Spiro-bis-indanic Derivatives 1069

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN

Synthesis of Some Surface Active Products Based on Formaldehyde Condensation. II 1075

D. MACAROVICI, D. POLVEREJAN, Z. HEGEDUS

Conversion of Sodium Chromate into Sodium Dichromate with Carbon Dioxide 1084

Ş. MATACHE, D. CORDUNEANU

Heat Sensitivity of Substances. III. Evaluation of the Relative Error at the Determination of the Heat Sensitivity Index 1089

G. MARIA, LIU CHING TAO, R. MIHAIL

Analysis of the Available Kinetic Models and Selection of the Adequate Model for Simulating the Behaviour of the Reactor for Nitrobenzene Hydrogenation 1093

V. PAMFIL

Calculus of the Trays Number and of the Optimum Reflux of the Distillation Columns 1100

D. ANGHEL, G. POPESCU, D. LÖWY

Determination of Ionic Surfactants from Shampoos by Means of Liquid Membrane Dodecyl Sulphate Selective Electrode 1105

E. CORDOŞ, I. CĂTINEANU, L. SAVICI, A. MORARU, D. POP, M. ZBUCEA

Romanian Made Modular Spectrophotometer 1111

S. PĂSĂRIN, A. NICULESCU, Ş. CURCĂNEANU, E. GEORGESCU

Indigeneous Stationary Phase Used in Thin Layer Chromatography for the Control of 1-naphtyl-N-methylcarbamate (Oltitox) Purity 1116

M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI, I. RĂDOI

Coulometric Method for Determining the Resistance to Corrosion of Some Lead Alloys 1120

E. R. DUSCHKA, I. SAS

Tensiometric Experimental Study on the Improvement of POLSTIF Tanks Building 1125

BRIEF REPORTS

F. C. GEORGESCU, E. I. GEORGESCU, F. CHIRALEU, E. G. GEORGESCU

Preparation of Some New Pirolo(1,2-c)pirimidinic Derivatives 1130

C. I. CHIRIAC

Cyclodehydratings with Chlorosulphonic-dimethylformamide Acid. A Convenient Method for the Synthesis of 1,3,4-oxodiazoles from Diaroylhydrazines 1131

M. BOZEŞANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU

Homogeneous Pyrolysis of *n*-heptane in the Presence of Methane 1132

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Determination of 7-hydroxitrifluoperazine by Mass Spectrometry 1133

D. CEAUŞESCU, V. ELIU-CEAUŞESCU, M. ELIU-CEAUŞESCU

Nomographic Method for Calculating the Standard Deviation 1134

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
COVER: Polyamidic Fibers and Yarns Plant—Roman. Inside View

СОДЕРЖАНИЕ

М. ИОНЕСКУ

Дань уважения академику доктору инженеру Елене Чаушеску 1064

Н. БЭРБУЛЕСКУ, О. КУЗА, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Е. БЭРБУЛЕСКУ, Д. ЗЭВОЯНУ

1,1'-спиро-бис-индановые производные 1069

В. ПЭРЭУШАНУ, И. ПОНОРАН

Синтез некоторых поверхностноактивных веществ на основе конденсации формальдегида. II 1075

Д. МАКАРОВИЧ, Д. ПОЛВЕРЕЖАН, З. ХЕГЕДУШ

Исследование конверсии хромата натрия в бихромат натрия с помощью углекислоты 1084

С. МАТАКЕ, Д. КОРДУНЯНУ

Термоустойчивость веществ. III. Оценка относительной ошибки при определении коэффициента термоустойчивости. 1089

К. МАРИЯ, ЛЬЮ ЧИНГ ТАО, Р. МИХАИЛ

Анализ доступных кинетических моделей и выбор подходящей модели для симулирования поведения реактора гидрирования нитробензола 1093

В. ПАМФИЛ

Расчёт числа тарелок и оптимального флегмового числа дистилляционных колонн 1100

Д. АНГЕЛ, Г. ПОПЕСКУ, Д. ЛЕВИ

Анализ ионных тенсидов в шампунах с помощью селективного электрода с жидкой додецилсульфатной мембраной 1106

Е. КОРДОШ, И. КЭТИНЯНУ, Л. САВИЧ, А. МОРАРУ, Д. ПОП, М. ЗБУЧА

Модулярный спектрофотометр румынской конструкции 1111

С. ПЭСЭРИН, А. НИКУЛЕСКУ, Ш. КУРКЭНЯНУ, Е. ДЖОРДЖЕСКУ

Стационарная фаза собственного производства в тонкослойной хроматографии для контроля чситоты 1-нафтил-N-метилкарбамата 1116

М. НЕМЕШ, Ф. ГОЛУМБЁСКИ, И. РЭДОЙ

Кулометрический метод оценки поведения при коррозии свинцовых сплавов 1120

Е. Р. ДУШКА, И. САС

Экспериментальное тенсиометрическое изучение улучшения конструкции ёмкостей из ПОЛЬСТИВА 1125

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. К. ДЖОРДЖЕСКУ, Е. И. ДЖОРДЖЕСКУ, Ф. КИРАЛЕУ, Е. Г. ДЖОРДЖЕСКУ

Получение новых пирроло(1,2-ц)пиримидиновых производных 1130

К. И. КИРЬЯК

Циклодегидратация с помощью смеси хлорсульфоновая кислота-диметилформамид. Удобный метод синтеза 1,3,4-оксодиазолов из диароилгидразинов 1131

М. БОЗЕШАНУ, И. ИОСИФ, Н. И. ИОНЕСКУ

Гомогенный гидролиз *н*-гептана в присутствии метана 1132

М. ФЭГЭРЭШАН, Е. ФЭГЭРЭШАН

Определение 7-гидрокси-трифторперазина масс-спектрометрией 1133

Д. ЧАУШЕСКУ, В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ, М. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ

Монографический способ расчёта стандартного отклонения 1134

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202. România
ОБЛОЖКА: Предприятие Полиамидобых Волокон и Нити — Роман Внутрений вид.

INHALT

M. IONESCU

Huldigung der Genossin Akademiker Doktor Ingenieur Elena Ceauşescu 1064

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, D. ZĂVOIANU

1,1'-Spiro-bis-Indanderivate 1069

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN

Synthese oberflächenaktiver Produkte auf Basis von Kondensation des Formaldehyds. II. 1075

D. MACAROVICI, D. POLVEREJAN, Z. HEGEDUS

Untersuchung der Konversion des Natriumchromats mit Kohlendioxyd zu Natriumdichromat 1084

S. MATACHE, D. CORDUNEANU

Thermolabilität der Stoffe. III. Bewertung des ralativen Fehlers in der Bestimmung des Thermolabilitätindices 1089

G. MARIA, LIU CHING TAO, R. MIHAIL

Analyse der verfügbaren kinetischen Modelle und die Wahl des geeigneten Modells für Simulierung des Verhaltens des Reaktors für Nitrobenzolhydrierung 1093

V. PAMFIL

Berechnung der optimalen Telleranzahl und des Rückflusses bei Destillationssäulen 1100

D. ANGHEL, G. POPESCU, D. LÖWY

Bestimmung der ionischen Tenside aus Haarschaummittel mit Hilfe von selektiven Elektroden mit flüssigem Dodecylsulphat — Membran 1106

E. CORDOŞ, I. CĂTINEANU, L. SAVICI, A. MORARU, D. POP, M. ZBUCEA

Modullnspektrophotometer rumänischer Bauweise 1111

S. PĂSĂRIN, A. NICULESCU, Ş. CURCĂNEANU, E. GEORGESCU

Die in der Dünnschichtchromatographie zur Kontrolle der Reinheit des N-methyl-1-naphtylcarbamats (Oltitox) verwendete herkömmliche Stationärphase 1116

M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI, I. RĂDOI

Coulometrische Methode zur Bewertung des Korrosionsverhaltens von Bleilegierungen 1120

E. R. DUSCHKA, I. SAS

Tensiometrische Experimentaluntersuchung zur Verbesserung der Konstruktion der ,,POLSTIF''-behälter 1125

KURZBERICHTE

F. C. GEORGESCU, E. I. GEORGESCU, F. CHIRALEU, E. G. GEORGESCU

Herstellung neuer Pyrolo(1,2-c)pyrimidinnderivate 1130

C. I. CHIRIAC

Zyklodehydratierung mit Chlorsulphon-dimethylformamidsäure. Eine wirtschaftliche Methode für die Synthese der 1,3,4-Oxodiazole aus Diaroylhydrazinen 1131

M. BOZEŞANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU

Homogene Pyrolyse des *n*-Heptans in der Anwesenheit von Methan 1132

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Bestimmung des 7-Hydroxi-trifluoperazins durch Massenspektrometrie 1133

D. CEAUŞESCU, V. ELIU-CEAUŞESCU, M. ELIU-CEAUŞESCU

Nomographisches Verfahren zur Berechnung der Standardabweichung 1134

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

TITELBILD: Polyamidfaden — und faserwerke—Roman. Iunensicht

SOMMAIRE

M. IONESCU

Hommage à l'académicien, Docteur ès Sciences, Ingénieur Elena Ceauşescu 1064

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, S. MOGA-GHEORGHE, E. BĂRBULESCU, D. ZĂVOIANU

Dérivés 1,1'-spiro-bis-indaniques 1069

V. PĂRĂUŞANU, I. PONORAN

Synthèse de quelques produits superficialement actifs à base de condensations du formaldéhyde. II 1075

D. MACAROVICI, D. POLVEREJAN, Z. HEGEDUS

Etude sur la conversion du chromate de sodium en bichromate de sodium avec bioxyde de carbone 1084

S. MATACHE, D. CORDUNEANU

Thermolabilité des substances. III. Evaluation de l'erreur relative à la détermination de l'indice de thermolabilité 1089

G. MARIA, LIU CHING TAO, R. MIHAIL

Analyse des modèles cinétiques disponibles et choix du modèle adéquat pour la simulation du comportement du réacteur de hydrogénation du nitrobenzène 1093

V. PAMFIL

Calcul du nombre de plateaux et du reflux optimal des colonnes de distillation 1100

D. ANGHEL, G. POPESCU, D. LÖWY

Détermination des tensides ioniques des shampooings à l'aide de l'électrode à membrane liquide dodécylsulfate sélectif 1106

E. CORDOŞ, I. CĂTINEANU, L. SAVICI, A. MORARU, D. POP, M. ZBUCEA

Spectrophotomètre modulaire de construction roumaine 1111

S. PĂSĂRIN, A. NICULESCU, Ş. CURCĂNEANU, E. GEORGESCU

Phase stationnaire indigène utilisée en chromatographie à couche mince pour le contrôle de la pureté du N-méthylecarbamate de 1-naphtyle (Oltitox) 1116

M. NEMEŞ, F. GOLUMBIOSCHI, I. RĂDOI

Méthode coulométrique pour l'évaluation du comportement à la corrosion de quelques alliages de plomb 1120

E. R. DUSCHKA, I. SAS

Etude expérimentale tensiométrique en vue de l'amélioration constructive des réservoires en POLSTIF 1125

BRÈVES COMMUNICATIONS

F. C. GEORGESCU, E. I. GEORGESCU, F. CHIRALEU, E. G. GEORGESCU

Obtention de quelques nouveaux dérivés pirolo(1,2-c)pyrimidiniques 1130

C. I. CHIRIAC

Cyclodéhydratations à acide chlorsulfonique-diméthyleformahyde. Une méthode convenable pour la synthèse des 1,3,4-oxodiazoles des diaroïlhydrazines 1131

M. BOZEŞANU, I. IOSIF, N. I. IONESCU

Pyrolyse homogène du *n*-heptane en présence du méthane 1132

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN

Détermination de la 7-hydroxy-trifluorpérazine par spectrométrie de masse 1133

D. CEAUŞESCU, V. ELIU-CEAUŞESCU, M. ELIU-CEAUŞESCU

Un procédé nomographique pour le calcul de la déviation standard 1134

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139C P., 12—202, România.

COUVERTURE: Entreprise de fils et fibres polyamidiques—Roman. Vue intérieure

OMAGIU
tovarășei academician doctor inginer
ELENA CEAUȘESCU

MARIA IONESCU
director general
al Institutului Central de Chimie

În epoca contemporană a României socialiste, care poartă pregnant semnul eminentei personalități politice a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii, o contribuție hotărîtoare la realizarea marilor succese, la progresul general de dezvoltare a societății românești a adus-o tovarășa Elena Ceaușescu, membru al Comitetului Politic Executiv al C.C. al P.C.R., prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, remarcabil savant și om politic, militant de seamă pentru triumful ideilor socialismului și comunismului.

Activistă a Partidului Comunist încă din fragedă tinerețe, tovarășa Elena Ceaușescu s-a format și educat la școala aspră, dar eroică, a muncii de partid, a luptei dîrze, revoluționare, a clasei muncitoare pentru dreptate socială și libertate națională, pentru bunăstarea și fericirea întregului popor.

Întreaga biografie a tovarășei Elena Ceaușescu este străbătută în mod remarcabil de pasiunea revoluționară investită pe drumul eroic către marile înfăptuiri materiale și spirituale din țara noastră, care constituie astăzi demnitatea și mîndria întregului nostru popor.

Dezvoltarea armonioasă a industriei și agriculturii, marea revoluție tehnico-științifică, formarea de cercetători și specialiști în toate domeniile de activitate și în toate ramurile științei sînt realități ale acestei epoci.

Neobosita activitate a omului politic, militant de seamă de partid și de stat, se împletește cu profilul savantului de renume mondial, tovarășa Elena Ceaușescu care a adus o contribuție hotărîtoare la edificarea societății socialiste pe pămîntul României.

Tovarășa Elena Ceaușescu și-a început activitatea științifică în ICECHIM, parcurgînd toate treptele, de la cercetător științific, cercetător științific principal, șef de secție, director al ICECHIM, director general al Institutului Central de Chimie.

Institutul Central de Chimie, organizat din inițiativa și pe baza concepției tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, și-a demonstrat din plin eficiența organizatorică prin concentrarea cadrelor de cercetare și proiectare pe problemele majore ale dezvoltării industriei chimice. Exemplul a fost generalizat la nivelul economiei naționale prin înființarea unor institute centrale și în alte domenii și ramuri ale științei și tehnologiei.

Ca președinte al Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, organ de partid și de stat, însărcinat cu aplicarea politicii P.C.R. în domeniul cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și introducerii progresului tehnic, tovarășa Elena Ceaușescu conduce, organizează și îndrumă activitatea celor 11 institute centrale și a Academiilor de Științe, precum și cooperarea acestora cu învățămîntul și producția. Conduce și coordonează întreaga activitate de cercetare și dezvoltare în domeniul chimiei și introducerea tehnologiilor moderne în industria chimică din România. Urmărește în permanență creșterea eficienței cercetării, scurtarea termenelor de cercetare, aplicarea rapidă în industrie a rezultatelor cercetării, precum și perfecționarea în continuare a tehnologiilor aplicate.

Sub conducerea tovarășei Elena Ceaușescu cercetarea românească, prin intermediul Institutului Central de Chimie, a înregistrat succese remarcabile, realizînd numeroase tehnologii originale, brevetate în țară și peste hotare: procedeul de hidrotratare a uleiurilor în scopul obținerii de uleiuri de motoare cu caracteristici superioare; sinteze de monomeri, intermediari și auxiliari pentru industria materialelor plastice și a cauciucului; tehnologii de obținere a unor polimeri cu proprietăți speciale; procedee de prelucrare a materialelor plastice pentru obținerea articolelor tehnice și bunurilor de larg consum; tehnologii proprii aplicate în sinteze de coloranți, medicamente, produse fitofarmaceutice și detergenți; catalizatori de diverse tipuri, îngrășăminte complexe; tehnologii legate de chimizarea petrolului; procedee de fabricare a articolelor tehnice din cauciuc; substanțe de înaltă puritate etc.

Activitatea științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu a fost orientată în mod deosebit spre un domeniu de mare importanță pentru economia națională, și anume sinteza elastomerilor. Acest sector de activitate, înființat și dezvoltat de tovarășa Elena Ceaușescu, a desfășurat în permanență cercetări cu caracter fundamental și aplicativ care să răspundă cerințelor dezvoltării industriei chimice și a altor ramuri industriale.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a urmărit permanenta creștere a eficienței cercetărilor și valorificarea lor în producție, îndrumînd cercetătorii să fie prezenți pe întregul parcurs de la laborator pînă la uzină și de a avea în vedere perfecționarea continuă a tehnologiilor aplicate. Munca desfășurată s-a materializat în realizarea unor mari instalații industriale, cum sînt cele de „terpolimeri etilenă — propilenă — dienă", la C.P. Pitești (1977); „cauciuc poliizo-

prenic'' la C.P. Brazi (1978); „plastifianți, poliesteri și produse epoxidate'' la „Solventul'' Timișoara (1978); „tiocoli lichizi'', la C.I.P.A. Rm. Vîlcea (1978); „cauciuc polibutadienic'', la C.P. Brazi (1983).

În curs de industrializare în actualul cincinal sînt și alte tehnologii, ca, de exemplu, tehnologiile de sinteză a „elastomerilor termoplastici'', tehnologiile pentru „rășini de hidrocarburi'' și altele.

S-a reușit astfel ca de la producerea în România a unui singur elastomer, „cauciucul CAROM'' la C.P. Borzești, să se ajungă la producerea, într-un viitor apropiat, a întregii game de elastomeri de mare capacitate realizați în țările dezvoltate.

Tovarășa academician Elena Ceaușescu a îndrumat cercetările spre soluții originale, superioare din punct de vedere tehnic și economic, elementele de noutate permițînd și în acest domeniu, atît de important al elastomerilor, obținerea unui număr mare de brevete, în țară și în străinătate: procedeu și instalație pentru obținerea polimerilor din soluții de polimeri (1962); procedeu pentru polimerizarea izoprenului diluat (1964); procedeu continuu și instalație pentru separarea polimerilor din soluțiile de polimeri (1965); procedeu pentru copolimerizarea butadienei cu stirenul sau cu derivați ai acestuia (1969); procedeu pentru purificarea izoprenului (1970); procedeu pentru separarea și purificarea izoprenului din amestecul de hidrocarburi cu 5 atomi de carbon a benzinelor de piroliză (1971); procedeu de obținere a poliesterilor (1972); procedeu pentru separarea și purificarea izoprenului din benzinele de piroliză (1978); procedeu pentru polimerizarea stereospecifică a izoprenului (1979); procedeu pentru prelucrarea reziduurilor la litiu (1980); procedeu pentru purificarea butadienei pentru polimerizări anionice (1980); procedeu pentru sinteza bloc-copolimerilor (1980); procedeu pentru condiționarea bloc-copolimerillor butadienstirenici(1980); procedeu pentru sinteza polimerilor prin mecanism anionic (1980); procedeu de obținere a polibutadienei (1981); procedeu pentru sinteza terpolimerilor (1981); procedeu continuu pentru sinteza polimerilor și copolimerilor (1982); procedeu pentru sinteza tribloc-copolimerilor (1982).

Preocuparea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu pentru aspectele de cercetare

fundamentală în domeniul chimiei macromoleculare este evidențiată începînd cu teza de doctorat „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" și prin publicarea a numeroase articole și comunicări științifice apărute în reviste de specialitate sau prezentate la manifestări științifice în țară sau în străinătate.

Activitatea științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-a impus opiniei internaționale, fiind astăzi cunoscută și apreciată în întreaga lume, bucurîndu-se de o deosebită prețuire ca om de știință. Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a fost aleasă membră a numeroase societăți internaționale de chimie de înalt prestigiu și este profesor onorific la importante institute de învățămînt superior din străinătate: membru de onoare al Societății Internaționale de Chimie Industrială din Franța, 1970; membru activ al Academiei de Științe din New York, 1973; membru de onoare al Colegiului chimiștilor și inginerilor chimiști din Costa Rica, 1973; membru de onoare al Consiliului universitar și al Consiliului de conducere al Universității Centrale din Ecuador, 1973; membru de onoare al Institutului Ecuadorian de Științe Naturale, 1973; membru de onoare al Școlii de știință a Informaticii din cadrul Universității Centrale din Ecuador, 1973; profesor onorific al Universității Naționale de Inginerie din Lima, Peru, 1973; membru de onoare al Institutului American al Chimiștilor (A.I.C.), 1973; „Doctor Honoris Causa" al Universității din Buenos Aires, 1974; „Doctor Honoris Causa" al Universității de Sud — Bahia Blanca, Argentina, 1974; „Doctor Honoris Causa" al Universității Feminine din Manila, Filipine, 1975; membru de onoare al Societății de Chimie din Mexic, 1975; „Doctor Honoris Causa" al Universității din Yucatan, Mexic 1975; profesor universitar extraordinar al Universității Naționale Autonome din Mexic, 1975; „Doctor Honoris Causa" în Științe al Universității din Teheran, 1975; membru de onoare al Societății de Știința Polimerilor din Japonia, 1975; membru corespondent al Academiei din Atena, 1976; distinsă cu placheta de argint a Facultății de Științe din Kuweit, 1976; membru de onoare al Academiei de Arte și Științe, din Ghana, 1977; membru asociat al Institutului Egiptului, 1977; membru de onoare al Academiei de Științe din Statul Illinois, S.U.A., 1978; membru (Fellow) al Institutului Regal de Chimie din Londra, 1978; Profesor „Honoris Causa" al Institutului Politehnic al Londrei Centrale, 1978; membru titular și membru al Comitetului de Onoare al Academiei Europene de Științe, Arte și Litere, 1981; „Doctor Honoris Causa" al Universității Tehnice pentru Orientul Mijlociu din Ankara, mai 1983; „Doctor Honoris Causa" al Universității din Malta, oct. 1983.

Activitatea științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu în domeniul cercetării polimerilor s-a concretizat și în trei volume ce conțin culegeri de lucrări, precum și într-un interesant studiu amplu asupra polimerizării stereospecifice a izoprenului. Primul volum intitulat „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari", a apărut în Ed. Academiei R.S.R. în 1974 și a fost tradus în limbile engleză (Ed. Acad. R.S.R., 1974), germană (Ed. T. H. Dermstadt, 1974), greacă (Ed. Aimos, Athenos, 1977) și italiană (Ed. Sugar, Milan, 1980).

Volumul cuprinde studii grupate în patru capitole intitulate „Procedee de purificare a monomerilor și solvenților", „Procedee de obținere a polimerilor" atît în fază apoasă, cît și în solvenți organici, „Procedee de obținere a policondensatelor" și „Caracteristici structurale ale polimerilor și metode de caracterizare".

Al doilea volum de culegeri de lucrări intitulat „Noi cercetări în sinteza și caracterizarea compușilor macromoleculari" a apărut în Ed. Academiei R.S.R. în anul 1981 și a fost tradus în limbile italiană (Edimez Roma, Italia, 1982), rusă (Ed. Himia, Moscova, 1983), fiind în curs de apariție în limbile franceză, germană și spaniolă. Volumul reunește lucrări elaborate între anii 1976 și 1981. Tematica volumului prezintă cu claritate orientarea cercetărilor spre domenii de vîrf, precum și modul original, modern, de abordare și desfășurare a cercetărilor și aduce în continuare o contribuție majoră la soluționarea unor probleme de interes științific și economic deosebit.

Al treilea volum de culegeri „Cercetări în chimia și tehnologia polimerilor" este în curs de apariție la Ed. Academiei R.S.R.

O altă lucrare, „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" apărută în Ed. Academiei R.S.R. în 1979, prezintă studiul sintezei cauciucului *cis*-1,4-poliizoprenic, cu structură și proprietăți similare cauciucului natural, înlocuitor al acestuia în industria de anvelope și articole tehnice. Volumul cuprinde într-o formă condensată de mare limpezime lucrări de cercetare privind elucidarea unor aspecte teoretice legate de mecanismul și cinetica de reacție, de proprietățile polimerului obținut tratînd una dintre cele mai actuale probleme din chimia cauciucurilor și cuprinzînd alături de rezultatele prezentate în lucrarea de doctorat a autoarei (1967) și cercetările ulterioare dedicate studiului procesului de polimerizare a izoprenului. Cercetările expuse vizează optimizarea parametrilor de bază privind obținerea sistemelor catalitice utilizate și fazele principale ale procesului tehnologic. Rezultatele studiilor au condus la elaborarea tehnologiei industriale de obținere a *cis*-1,4-poliizoprenului în R. S. România. Cartea a fost tradusă în limbile greacă (G. Pneumtiku, Atena, 1980) rusă (Ed. Himia, Moscova, 1981), engleză (Ed. Pergamon Press, Oxford, 1983) și este în curs de apariție în limbile franceză, germană și italiană.

Apariția acestei cărți a constituit un eveniment editorial și s-a bucurat de aprecierea unor savanți cu renume. Pentru a ilustra semnificația acestei lucrări, acad. Cristofor Simionescu scria în recenzia apărută în Revue Roumaine de Chimie: „Publicarea într-o formă condensată de mare limpezime, de înalt nivel teoretic și aplicativ, a cărții „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" este un eveniment editorial, dar în același timp și un moment de puternic impuls pentru creația științifică și tehnică originală din țara noastră. Ea are semnificația unei vibrante chemări — luminată de exemplul personal și adresată tuturor oamenilor de știință — pentru slujirea, prin cercetarea tenace și bogată în spirit a progresului

economiei românești, abordarea unei problematici curajoase, derivată din pozițiile cele mai înaintate ale gîndirii contemporane și consecvent subordonată obiectivului fundamental al politicii partidului nostru — bunăstarea generală a poporului".

Tot pe linia activității științifice, în domeniul chimiei, sub președinția tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, s-au desfășurat lucrările celor două Congrese naționale de chimie (1978; 1981) și IUPAC, Macro'83. Cuvîntul de deschidere prezentat la IUPAC 1983 constituie un valoros îndrumar pentru orientarea activității de cercetare în chimie, asigurarea și intensificarea colaborărilor, extinderea unor domenii științifice moderne și abordarea tehnologiilor care să asigure progresul viitorului.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a participat la lucrările celor două Congrese naționale cît și la IUPAC cu un număr important de comunicări valoroase, din care reiese activitatea intensă cu caracter științific și aplicativ desfășurată în continuare în domeniul chimiei elastomerilor.

În afara contribuției sale ca om de știință la dezvoltarea chimiei românești, tovarășa Elena Ceaușescu a adus, prin activitatea sa organizatorică, modificări de esență în structura și orientarea tematică a cercetării din țara noastră.

Organizarea unitară a activității de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică în coordonarea Institutului Central de Chimie, realizată după concepția înaintată de înaltă ținută științifică și ca urmare a activității directe desfășurate de tovarășa academician Elena Ceaușescu, a avut un rol hotărîtor, concretizat, în perioada 1976—1980, prin promovarea hotărîtă a tehnologiilor de concepție proprie la realizarea obiectivelor industriale, acestea din urmă fiind, în proporție de 85%, rod al gîndirii și rezultatelor cercetării originale românești.

S-a marcat un progres continuu în activitatea celor 18 unități de cercetare-proiectare componente ale Institutului Central de Chimie, reflectat în desfășurarea lucrărilor, în consolidarea legăturilor între învățămînt — cercetare — proiectare — producție, în sistematizarea colaborărilor la definitivarea soluțiilor tehnologice.

Sub conducerea Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, pe baza indicațiilor permanente, de mare competență, clarviziune și eficiență, date direct de tovarășa prim viceprim-ministru Elena Ceaușescu, Institutul Central de Chimie a participat la elaborarea programelor de dezvoltare pe domenii și la elaborarea programelor prioritare care au stat la baza întocmirii tematicii de cercetare.

Unitățile de cercetare și proiectare au participat efectiv la elaborarea programului de investiții pe perioada 1981—1985 al industriei chimice. Ca urmare a indicațiilor primite, pe parcursul elaborării acestui program, au fost promovate suplimentar un număr important de tehnologii proprii noi, destinate fabricării de produse pentru acoperirea necesarului intern și creșterea volumului de produse cu valoare ridicată pentru export, în principal în domeniile: noi tipuri de cauciuc, elastomeri termoplastici, tehnopolimeri, rășini sintetice pentru lacuri, biostimulatori, detergenți, auxiliari, medicamente și produse cosmetice.

Realizarea acestor noi produse, în etapa 1981—1985, va permite extinderea folosirii lor și în alte domenii noi, în special cel al polimerilor tehnici, polimerilor modificați, precum și în procesele îmbunătățite pentru recuperări de subproduse și energii secundare.

Înalta apreciere de care se bucură tovarășa Elena Ceaușescu pentru activitatea sa politică și științifică se reflectă și în importantele distincții primite în decursul anilor. Astfel, a fost distinsă cu titlul de onoare suprem, „Erou al Republicii Socialiste România" (1981); titlul de „Erou al Muncii Socialiste" (1971); ordinul „Steaua Republicii Socialiste România" cl. I (1979), „Medalia de aur cu placheta" a Institutului pentru problemele unei noi ordini economice internaționale (București, 1980), Medalia de aur „Marie Curie" și Medalia de aur jubiliară a Institutului de relații internaționale din Roma (1980), Insigna de aur a Academiei Europene (1981).

Militantă neobosită pentru ca mijloacele științei să ajute la făurirea unui viitor pașnic și luminos al generațiilor de azi și de mîine în întreaga lume, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu conduce în mod nemijlocit Comitetul Național Român „Oamenii de știință și pacea", recunoscut pe plan intern și internațional pentru promovarea păcii, a conlucrării și colaborării între oamenii de știință din întreaga lume.

Se remarcă astfel în mod deosebit armonioasa îmbinare a activității cercetătorului de vocație cu activitatea politico-revoluționară, cu toate îndatoririle ce-i revin prin funcțiile de înaltă răspundere în conducerea partidului și statului, precum și în conducerea întregii activități de cercetare științifică și tehnologică din țara noastră.

Întreaga activitate remarcabilă și neobosită a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu este pentru toți oamenii muncii din țara noastră și pentru noi cercetătorii în mod special, un luminos îndemn de a participa cu toate forțele, energia și responsabilitatea la realizarea sarcinilor care ne revin pentru edificarea României socialiste.

Noi toți oamenii muncii din cercetarea chimică ne îndreptăm cu emoție și considerație gîndurile către tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, dorindu-i din toată inima sănătate deplină și putere de muncă pentru dobîndirea de noi succese, pentru promovarea rapidă a măreților ideaiuri în țara noastră și îi adresăm tradiționalul „La mulți ani"!

brevete

PROCEDEU PENTRU ANTISTATIZAREA POLIETILENEI DE PRESIUNE ÎNALTĂ

Brevet R.S.R. nr. 74489

Invenția se referă la un procedeu pentru antistatizarea polietilenei de presiune înaltă utilizînd agenți de antistatizare.

Prin procedeul conform invenției polietilena se amestecă la temperatura de 130°C, cu un oligomer al etilenei, cu masă moleculară medie de 1000—1500, iar după omogenizarea completă se adaugă un produs de etoxilare al unui alcool alifatic liniar superior C_{10}—C_{12} sau al unei fracții de alcooli alifatici C_{10}—C_{12} cu 8—15 mol oxid de etilenă, cantitatea de alcool etoxilat și oligomer adăugată fiind de 0,1—0,8% față de polietilenă, iar raportul dintre alcoolul etoxilat și oligomer de 1/0,1—1/3.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— omogenizare și repartizare foarte bună a agentului în masa de polietilenă;

— compatibilitate îmbunătățită a amestecului celor două componente, cu polietilena;

— stabilitate termică mai bună a amestecului celor două componente;

— antistatizare bună a polietilenei, cu consumuri mai mici de aditiv antistatic în raport cu polietilena.

Dosar nr.: 93683 Int. Cl.[3]: CO8F6/26
Data înregistrării: 31.03.1978 Titular: Combinatul Petrochimic, Brazi, Ploiești
Data publicării: 30.05.1980

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI CONCENTRAT DE 1-BUTENĂ DIN FRACȚIA C_4 DE PIROLIZĂ

Brevet R.S.R. nr. 77385

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui concentrat de 1-butenă, pornind de la fracția C_4 a benzinei de piroliză. Prin procedeul conform invenției, fracția C_4 de piroliză se supune unui proces selectiv de epoxidare, cu hidroperoxizi organici: de etilbenzen, hidroperoxid de cumen, hidroperoxid de dietilbenzen și hidroperoxid de *terț*-amil, în prezența catalizatorilor de molibden solubili în medii organice, aleși dintre bis-1,2-propandiolatul de dioxomolibden și naftenatul de molibden, la raporturi molare butene: hidroperoxid cuprinse între 1:1 și 5:1, la temperaturi cuprinse între 50 și 120°C, timp de 30 min pînă la 10 h, după care urmează distilarea butenelor nereacționate.

Aplicarea invenției are avantajul unei valorificări superioare a fracției C_4, obținîndu-se concomitent trei produse valorificabile: concentratul de 1-butenă, amestecul de epoxizi C_4 (utilizabili fie ca atare, fie hidrolizați la glicoli, pentru preparări de detergenți) și alcoolul corespunzător hidroperoxidului ales ca agent de epoxidare.

Dosar nr.: 96906 Int. Cl.[3]: CO7C 11/03
Data înregistrării: 15.03.1979 Titular: Combinatul Petrochimic Midia, Jud. Constanța
Data publicării: 30.11.1981

PROCEDEU PENTRU SINTEZA BLOCCOPOLIMERILOR ELASTOMERI TERMOPLASTICI

Brevet R.S.R. nr. 76067

Invenția se referă la un procedeu pentru sinteza bloccopolimerilor elastomeri termoplastici A—B—A sau (A—B—)x prin mecanism anionic.

Prin procedeul conform invenției se supune reacției de polimerizare stirenul sau un derivat al acestuia în prezență de *n*-butillitiu în mediu de toluen, la temperatura de —10 la 30°C, după care reacția continuă în mod cunoscut, obținîndu-se polimeri bloc liniari sau stelați.

Invenția prezintă avantajul că permite utilizarea *n*-butillitiului (în locul sec-butillitiului sau a inițiatorilor modificați cu baze Lewis), la sinteza bloccopolimerilor elastomeri termoplastici. Prin aceasta se evită stabilitatea redusă a sec-butillitiului sau modificările nedorite ale microstructurii blocurilor polidienice, care pot apare la utilizarea bazelor Lewis ca modificatori.

Dosar nr.: 99227 Int. Cl[3]: CO8F2/06
CO8F12/08
Data înregistrării: 15.11.1979 Titular: Combinatul Petrochimic Brazi, Ploiești
Data publicării: 30.05.1981

DETERGENT PENTRU SPĂLAREA ARTICOLELOR SINTETICE

Brevet R.S.R. nr. 79682

Invenția se referă la un detergent pentru spălarea articolelor sintetice, cu efect de emoliere și antistatizare.

Detergentul conform invenției este constituit din 10—40 părți în greutate nonilfenol polietoxilat cu 8—15 mol oxid de etilenă, 3—20 părți în greutate stearamida trietilentetraminei, 0,5—5 părți în greutate acid acetic, 1—2 părți în greutate adaosuri de condiționare și 33—85,5% apă.

Detergentul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— putere de spălare mărită cu aproximativ 16% față de detergenții cunoscuți;

— articolele din fibre sintetice spălate cu acest detergent dobîndesc un tușeu moale și plăcut și devin antistatizante;

— efectul de încărcare electrostatică (măsurat cu un aparat de tip voltmetru electrostatic), scade de la 500 la 5 S.

Dosar nr.: 101545 Int. Cl.[3]: C 11D1/38
Data înregistrării: 30.06.1980 Titular: Întreprinderea de Detergenți, Timișoara
Data publicării: 30.09.1982

NICOLAE BĂRBULESCU
OLGA CUZA
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
EMILIA BĂRBULESCU
DINU ZĂVOIANU

Derivați 1,1'-spiro-bis-indanici

C.Z.: 547.56:543.422.4

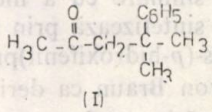
S-au sintetizat o serie de derivați noi de la 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan. De asemenea, s-au sintetizat un nou produs spiro-bis-indanic, și anume 6,6'-dihidroxi-3,3'-di-izopropil-1,1'-spiro-bis-indan, precum și o serie de derivați ai acestuia. Structura acestor compuși a fost elucidată pe baza analizelor IR și RMN, propunîndu-se și un mecanism de reacție.

The authors synthesized some new substances derived from 6,6'-dihydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spiro-bis-indane. A new spiro-bis-indane, namely 6,6'-dihydroxy-3,3'-di-isoprophyl-1,1'-spiro-bis-indane, and some of its derivatives were also synthesized. The structures of these compounds were confirmed by IR and RMN spectra, and a mechanism of reaction was proposed.

Был синтетизирован ряд новых производных 6,6'-дигидрокси-3,3,3; 3'-тетраметил-1,1'-спиро-бис-индана. Был также получен новый спиро-бис-инданновый продукт, а именно 6,6'-дигидрокси3,3'-ди-изопропил-1,1'-спиро-бис-индан, а также ряд его производных. Структура этих соединений была выяснена с помощью ИК и ЯМР анализа. Предлагается механизм реакции.

În literatura chimică au apărut în decursul anilor o serie de date referitoare la hidrocarburi și hidroxi-derivați ai acestora, cărora li s-au atribuit diverse structuri chimice pînă la precizarea structurii lor 1,1'-spiro-bis-indanice.

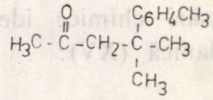
Hoffmann [1] a obținut prin reacția, la circa 180°C, a 4-metil-4-fenil-2-pentanonei (I) cu clorura de zinc o hidrocarbură, căreia i-a atribuit formula



(I)

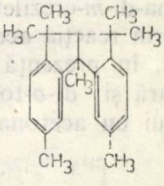
moleculară $C_{24}H_{28}$, pe baza analizei elementare și a masei moleculare determinate prin procedeul Rast. Această hidrocarbură ar rezulta din două molecule de cetonă (I), prin eliminarea a două molecule de apă.

Barnes și Beitchmann [2] au sintetizat prin reacția la reflux a 4-metil-4-(*p*-tolil)-2-pentanonei (II)

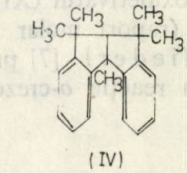


(II)

cu acid sulfuric 50% o hidrocarbură, căreia i se atribuie formula moleculară $C_{23}H_{28}$, pe baza masei moleculare determinate crioscopic și prin analiza nitro- și bromo-derivaților săi. Această hidrocarbură ar rezulta din două molecule de cetonă (II), prin eliminarea unui fragment cu trei atomi de carbon, și ar fi 3,4 b, 6,9,9,10,10- heptametil-4b,9,9a,10-tetrahidroindeno[1,2-a]inden (III). Aceiași autori au considerat că hidrocarbura lui Hoffmann ar avea



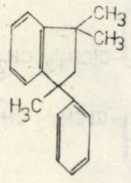
(III)



(IV)

formula moleculară $C_{21}H_{24}$, structura indeno-indenică (IV) și ar rezulta din condensarea a două molecule de cetonă (I), prin eliminarea unui fragment cu trei atomi de carbon.

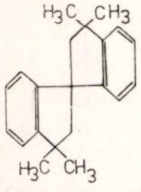
Adams, Lee și Wadsworth [3] au obținut 4b,9,9,10,10-pentametil-4b,9,9a,10-tetrahidroindeno [1,2a]indenul, deci aceeași structură (IV), prin tratarea dimerului saturat (V) al α-metilstirenului cu clorură de aluminiu:



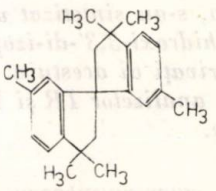
(V)

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, chim. OLGA CUZA, chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU și dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Curtis [4] a preparat, prin conversia în cataliză acidă a 4-(2-metoxi-4-metil-fenil)-4-metilpentan-2-onei, o hidrocarbură și a considerat că structura „Barnes" indenoindenică (IV) este improbabilă. Pe baza spectrelor RMN efectuate în soluție de tetraclorură de carbon la 40 Mc/s, în care găsesc un dublet la −0,02 p.p.m. pentru grupele CH_3C și un singlet la −0,88 p.p.m. (standard intern ciclohexan cu $\tau = +3{,}43$ p.p.m. față de apă = 0), Curtis consideră că structura corectă ar fi cea bis-1,1′-spiroindanică (VI). Curtis crede că hidrocarbura $C_{23}H_{28}$, obținută de Barnes și Beitchmann [2] și considerată de aceștia ca având structura indeno-indenică (III), are foarte probabil structura bis-1,1′-spiroindanică (VII):

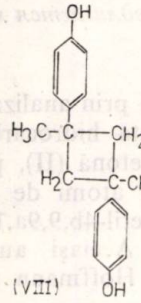


(VI)

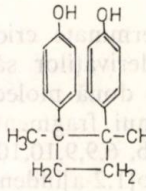


(VII)

2,2-Di-*p*-hidroxifenilpropanul formează în cataliză acidă un compus cu p.t. 181°C și formula brută $C_{18}H_{20}O_2$, căruia von Braun [5] i-a atribuit una din structurile difenilciclobutanice (VIII) și (IX), mai probabil (VIII):

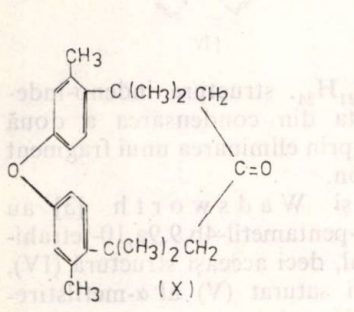


(VIII)

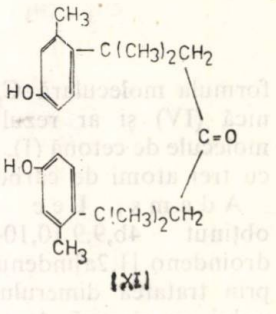


(IX)

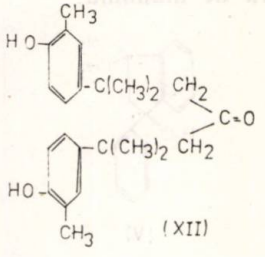
Niederl [6] obține forona-di-*m*-crezileterul (X) via di-hidroxiderivatul (XI), prin reacția acetonei cu *m*-crezolul (raport molar 3/2), în prezență de acid sulfuric. Niederl [7] prepară și di-*o*-tolilforona (XII), prin reacția *o*-crezolului cu acetona (raport molar 1/1) în prezență de acid sulfuric, sau prin reacția foronei (1 mol) cu *o*-crezol (2 moli) în prezență de acid sulfuric.



(X)

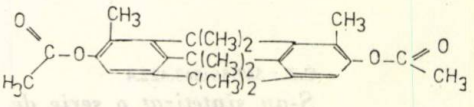


(XI)



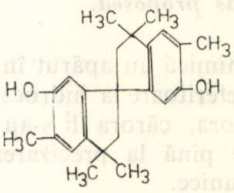
(XII)

Süközd [8] a obținut prin condensarea *o*-crezolului cu acetona, în prezența acidului acetic 99% și a acidului clorhidric concentrat, un produs acetilat, căruia i-a atribuit structura (XIII). Acest produs este derivatul diacetilat al compusului (XI) obținut de Niederl:



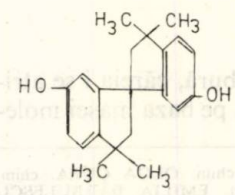
(XIII)

Baker și Besly [9] sintetizează, conform procedeului lui Süközd, diacetil derivatul, din care obțin dihidroxiderivatul $C_{23}H_{28}O_2$, care este după ei 6,6′-dihidroxi-3,3,5,3′,3′,5′-hexametil-bis-1,1′-spirohidrinden (XIV). Acest produs are același punct de topire cu derivatul di-*o*-crezilforonic (XII) al lui Niederl. Structura bis-1,1′-spirohidrindenică (XIV) a fost propusă anterior de Fischer, Furlong și Grant [10], însă pe baza structurii produsului de condensare a catecholului cu acetona, dată de către Baker [11, 12]:

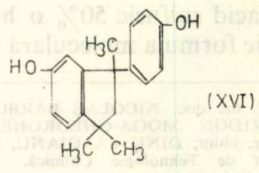


(XIV)

Curtis [4] a arătat că produsul (XIV) are deplasări chimice similare cu a hidrocarburii (VI). Același cercetător sintetizează prin rearanjarea moleculară a 2,2-bis-(*p*-hidroxifenil)propanului compusul descris de von Braun ca derivat ciclobutanic (VIII) și (IX) și a găsit, conform analizei elementare și determinărilor de masă moleculară, că are formula moleculară $C_{21}H_{24}O_2$. În spectrul RMN efectuat în dioxan, folosit ca standard intern, a găsit semnale la +2,40 p.p.m. pentru grupele CH_3 și +1,50 p.p.m. pentru grupele CH_2 cu raport de intensități de 3:1 și semnale pentru protonii aromatici. Comparat cu spectrul protonic al compusului (XIV), are deplasări chimice identice și are o structură spiroindanică (XV):



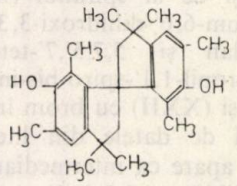
(XV)



(XVI)

Petropoulos şi Sullivan [13] a obţinut din 4,4′-izopropiliden-bisfenol, în cataliză acidă cu acid *p*-toluensulfonic şi distilarea fenolului separat din reacţie, 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetil-6-indanol, cu un randament de 88% **(XVI)**.

Curtis [14] a sintetizat 6,6′-dihidroxi-3,3,3′,3′-tetrametil-1,1′-spirobisindanul (XV) prin tratarea cu acid bromhidric a 2,2-bis-(4-hidroxifenil) propanului. El a obţinut, de asemenea, 6,6′-dihidroxi-3,3,5,7,3′, 3′,5,7′-octametil-1,1′-spirobisindan (XVII) din 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propan în cataliză acidă.



(XVII)

Zavgorodnii şi Straşnenco [15] au preparat 3,3,3′,3′,-tetrametil-6,6′-dihidroxi-1,1′-spirobisindan (XV), prin reacţia fenolului cu acetona în cataliză acidă cu $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

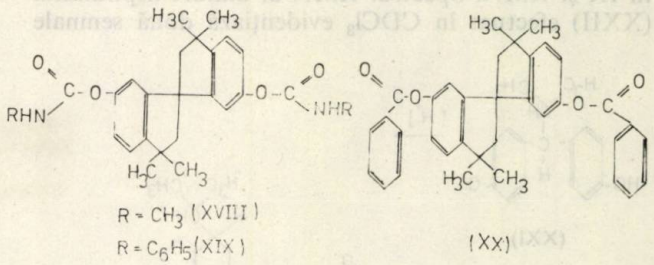
Steuben [16] a sintetizat 6,6′-dihidroxi-3,3,5,3′, 3′,5′-hexametil-1,1′-spirobisindan (XIV), după procedeul Baker şi Besly [9] şi 6,6′-dihidroxi-3,3,3′,3′-tetrametil-1,1′-spirobisindan (XV), prin procedeul lui Petropoulos şi Sullivan [13], adică prin disproporţionarea 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propanului în cataliză acidă cu acid *p*-toluensulfonic. El nu obţine produsul (XVI) obţinut de Petropoulos.

Howard [17] a obţinut din 4,4′-izopropilidendifenol în cataliză acidă cu acid sulfuric, ca produs principal, 3,3,3′,3′-tetrametil-bis-1,1′-spiro-6-indanol (XV), iar ca produs secundar 1-(*p*-hidroxifenil)-1,3,3-trimetil-6-indanol (XVI).

Krimm şi Buysch [18] au sintetizat spiroderivatul (XV) din 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propan, prin încălzire în mediu inert în prezenţa unui catalizator solid acid — Tonsil Optimum®. Ei au obţinut şi intermediarul (XVI), care prin reciclizare formează spiroderivatul (XV).

În această lucrare se prezintă o serie de compuşi noi din clasa 1,1′-spiro-bis-indanilor. Astfel, din 6,6′-dihidroxi-3,3,3′,3′-tetrametil-1,1′-spiro-bis-indan (XV), obţinut din 4,4′-dihidroxidifenil-2,2-propan, prin reacţie catalizată de acid bromhidric, conform procedeului lui Curtis [14], s-au obţinut 6,6′-di-(metilcarbamoiloxi)-3,3,3′,3′-tetrametil-1,1′-spiro-bis-indanul (XVIII), 6,6′-di-(fenilcarbamoiloxi)-3,3,3′,3′ tetrametil-1,1′-spiro-bis-indanul (XIX), precum şi 6,6′-di-(benzoil-oxi)-3,3,3′,3′-tetrametil-1,1′-spiro-bisindanul (XX). Carbamaţii s-au obţinut fie prin adiţia metilizocianatului, respectiv a fenilizocianatului la dihidroxiderivatul (XV), în prezenţă de trietilamină, catalizator, fie prin reacţia dihidroxiderivatului (XV) cu fosgen, în prezenţă de N,N-dimetilanilină, acceptor de acid clorhidric, cu formarea intermediară a bis-cloroformiatului corespunzător şi reacţia acestuia din urmă cu metilamina, respectiv cu fenilamina. Esterul benzoic (XX) s-a obţinut prin reacţia dihidroxiderivatului (XV) cu clorura de benzoil, în prezenţă de acceptor acid clorhidric — trietilamină sau piridină.

Aceste produse au fost caracterizate prin analiză elementară, spectre în IR şi RMN. Spectrul RMN al 6,6′-dihidroxi-3,3,3′,3′-tetrametil-1,1′-spiro-bis-indan



R = CH_3 (XVIII)

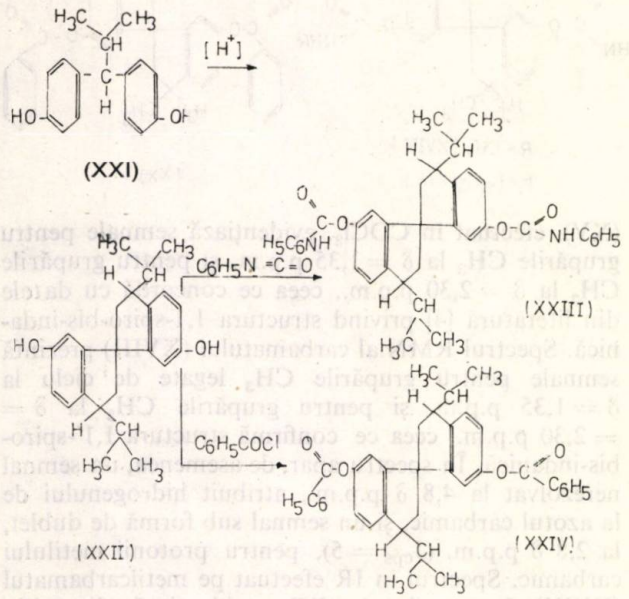
R = C_6H_5 (XIX)

(XX)

(XV), efectuat în $CDCl_3$, evidenţiază semnale pentru grupările CH_3 la $\delta = 1{,}35$ p.p.m. şi pentru grupările CH_2 la $\delta = 2{,}30$ p.p.m., ceea ce concordă cu datele din literatură [4] privind structura 1,1-spiro-bis-indanică. Spectrul RMN al carbamatului (XVIII) prezintă semnale pentru grupările CH_3 legate de ciclu la $\delta = 1{,}35$ p.p.m. şi pentru grupările CH_2 la $\delta = 2{,}30$ p.p.m., ceea ce confirmă structura 1,1′-spiro-bis-indanică. În spectru apar, de asemenea, un semnal nerezolvat la 4,8 δ p.p.m., atribuit hidrogenului de la azotul carbamic, şi un semnal sub formă de dublet, la 2,8 δ p.p.m. ($J_{cps} = 5$), pentru protonii metilului carbamic. Spectrul în IR efectuat pe metilcarbamatul (XVIII) în pastile de KBr evidenţiază dispariţia benzii de la 3595 cm^{-1}, caracteristică hidroxililor fenolici din produsul (XV), şi apariţia benzii de la 1725 cm^{-1}, caracteristică grupărilor carbonil, precum şi prezenţa benzii de la 3460 cm^{-1}, caracteristică grupării NH carbamic. Pentru fenilcarbamatul (XIX), spectrul în IR prezintă o bandă la 3300 cm^{-1}, pentru gruparea NH carbamic, şi o bandă la 1680 cm^{-1}, pentru gruparea carbonil. Pentru derivatul benzoilat (XX) apare în spectrul în IR o bandă la 1710 cm^{-1}, caracteristică pentru grupările carbonil esterice, şi se constată dispariţia benzilor de la 3595 cm^{-1}, caracteristică pentru OH şi de la 3300—3400 cm^{-1} OH asociat.

S-a sintetizat, de asemenea, un nou compus dihidroxi-1,1′-spiro-bis-indanic, şi anume 6,6′-dihidroxi-3,3′-diizopropil-1,1′-spiro-bis-indanul (XXII), prin conversia 4,4′-dihidroxidifenil-1,1-izobutanului (XXI). Compusul (XXI) a fost sintetizat conform datelor din literatură [19], prin condensarea fenolului cu izobutanal, în prezenţă de schimbători de ioni anionici. De la compusul (XXI) s-au sintetizat diesterii acetici şi benzoici prin reacţia cu anhidridă acetică în prezenţă de acetat de sodiu, respectiv cu clorură de benzoil în prezenţă de piridină. Spectrele în IR ale produselor diacetilate şi dibenzoilate pun în evidenţă absorbţie la 1730 cm^{-1}, caracteristică pentru grupările carbonil esterice. În cazul derivatului dibenzoilat, s-au obţinut doi izomeri cu puncte de topire diferite şi cu spectre în IR şi analiză elementară identice. De la derivatul dihidroxi-1,1′-spiro-bis-indanic (XXII), s-au sintetizat cîţiva derivaţi noi, şi anume: 6,6′-di-(fenilcarbamoiloxi)-3,3′-diizopropil-1,1′-spiro-bis-indan (XXIII) prin adiţia fenilizocianatului la dihidroxiderivatul (XXII), în prezenţă de catalizator trietilamină; 6,6′-di-(benzoiloxi)-3,3′-diizopropil-1,1′-spiro-bis-indan (XXIV), prin reacţia dihi-

droxispiroindanului (XXII) cu clorura de benzoil, în prezență de piridină sau trietilamină. Acești compuși au fost caracterizați prin analiză elementară, spectre în IR și RMN. Spectrul RMN al dihidroxispiranului (XXII) efectuat în $CDCl_3$ evidențiază două semnale



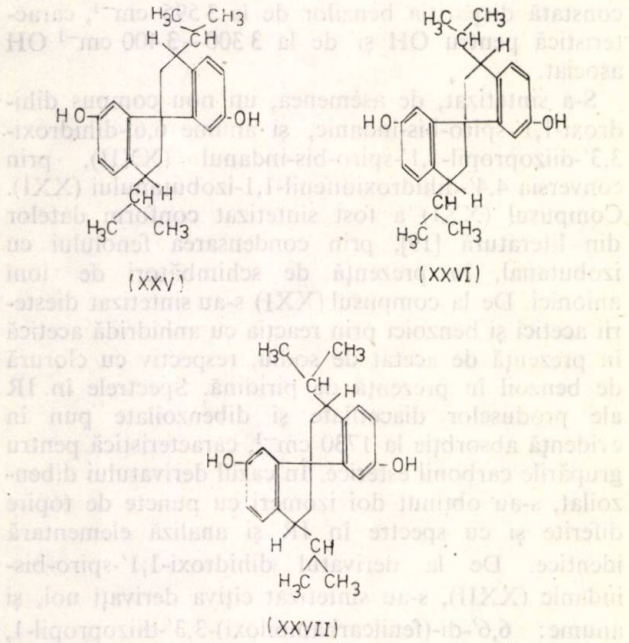
(XXI)

(XXII)

(XXIII)

(XXIV)

pentru grupările CH_3, la 0,85 $\delta_{p.p.m.}$ și 1,33 $\delta_{p.p.m.}$. Apariția celor două semnale la o diferență de 0,48 $\delta_{p.p.m.}$ se datorează existenței unor izomeri cu poziție diferită a grupărilor metil față de nucleul benzenic. Integralele celor două semnale RMN sînt egale, în consecință și numărul grupărilor metil apropiate de nucleul benzenic este egal cu cel al grupărilor metil depărtate de nucleul benzenic. Izomerii posibili sînt compușii (XXV), (XXVI) și (XXVII). În spectrul



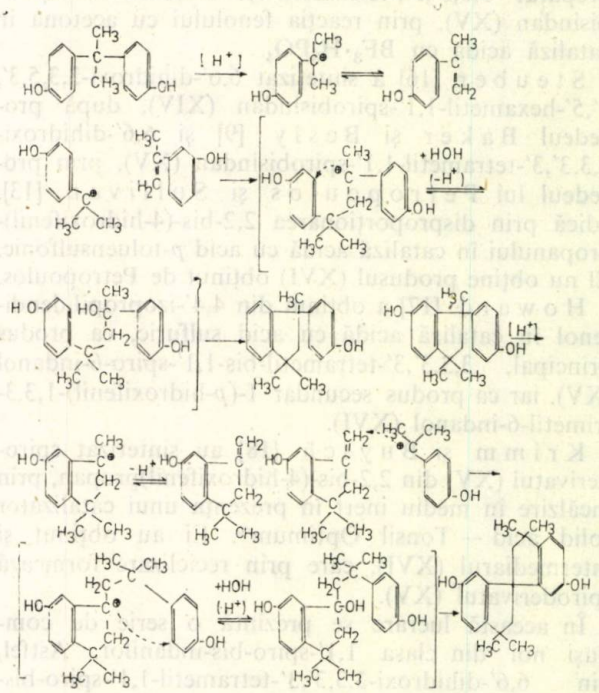
(XXV)

(XXVI)

(XXVII)

RMN al dihidroxispiranului (XXII) mai apar: un semnal la 2,3 $\delta_{p.p.m.}$, dat de grupările CH_2, un semnal larg la 2,6—2,9 $\delta_{p.p.m.}$, dat de grupările CH din nucleu și din restul izopropilic și semnale între 6,5 și 7,3 $\delta_{p.p.m.}$, date de protonii aromatici. Spectrul în IR al carbamatului (XXIII) confirmă structura sa prin dispariția benzilor caracteristice grupărilor hidroxilice de la 3 590 cm^{-1} și de la 3 300—3 400 cm^{-1} (OH asociat), din compusul (XXII) și apariția benzii de la 1 685 cm^{-1}, caracteristică grupărilor carbonil, precum și prezența benzii de la 3 300 cm^{-1}, caracteristică grupării NH carbamic. Pentru compusul benzoilat (XXIV) s-a găsit în spectrul în IR o bandă la 1 700 cm^{-1}, caracteristică pentru grupările carbonil esterice. S-au sintetizat și derivații bromurați de la spiranul (XV) și de la spiranul (XXII), și anume 5,7,5',7'-tetrabrom-6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan și 5,7,5',7'-tetrabrom-6,6'-dihidroxi-3,3'-diizopropil-1,1'-spiro-bis-indan, prin reacția spiranilor (XV) și (XXII) cu brom în etanol.

Ținînd seamă de datele din literatură [17, 18], conform cărora apare ca intermediar compusul (XV) la obținerea dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indanului, se propune mecanismul de reacție din schema 1:



Schema 1

În mecanismul de reacție propus are loc inițial formarea carbocationului 4-hidroxifenildimetilcarboniu (XXVIII) prin scindarea heterolitică a 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propanului în prezență de acizi tari (HCl, HBr, H_2SO_4, acid *p*-toluensulfonic etc.). În mediul puternic protonat apare fenol, provenit din carbanionul său, ce rezultă alături de carbocationul (XXVIII) la scindarea bis-fenolului. Prin dimerizare, apare carbocationul (XXX), din care se formează produsul intermediar (XVI). Intermediarul (XVI) formează carbocationul (XXXII), care reacționează sub formă de derivat etilenic (XXXII) cu carbocationul (XXVIII), formînd spiranul (XV), via compușii (XXXIV), (XXXV).

Acest mecanism de reacție este posibil și la obținerea altor derivați 1,1'-spiro-bis-indanici.

Partea experimentală

1. *6,6'-Dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XV).*

S-a sintetizat prin reacția 4,4'-dihidroxidifenil-1,1-propanului în cataliză acidă cu acid bromhidric, conform procedeului lui Curtis [14]. S-a obținut un produs cu *p.t.* 181—182°C, recristalizat din metanol și cu *p.t.* 214—215°C, recristalizat din benzen (*p.t.* 180—181°C, respectiv 213—214°C [14]).

2. *6,6'-Di-(metilcarbamoiloxi)-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XVIII)*

a. Într-o soluție eterică de 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XV) se adaugă metilizocianat în exces molar de 3/1 în prezență de trietilamină catalizator. Se încălzește la reflux 2—3 ore, apoi se răcește. Produsul separat se recristalizează din metanol, obținîndu-se sub formă de cristale albe cu *p t.* = 188—189°C.

Analiza: — calculat, %: C 71,06; H 7,16; O 15,14; N 6,64
— găsit %: C 71,00; H 7,11; O 15,16; N 6,73

b. Într-un amestec de solvenți dioxan și toluen se dizolvă sub agitare 0,1 moli 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XV), se introduc cu ajutorul unui barbotor 0,23 moli fosgen și apoi se alimentează 0,21 moli N,N-dimetilanilină Se menține sub agitare 3—4 ore la temperatura camerei. Clorhidratul de N,N-dimetilanilină se îndepărtează prin spălare cu apă, iar bis-cloroformiatul se usucă și se recristalizează din heptan. *P.t.* 123—124°C (*p.t* = 122—124°C [16]).

Într-o soluție eterică conținînd 0,05 moli din bis-cloroformiatul obținut, se introduc, cu ajutorul unui barbotor, 0,2 moli metilamină. Amestecul de reacție se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea clorhidratului de metilamină, iar precipitatul rămas se recristalizează din metanol, obținîndu-se 6,6'-di-(metilcarbamoiloxi)-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XVIII), sub formă de cristale albe cu *p.t* = = 188—189°C.

3. *6,6'-Di-(fenilcarbamoiloxi)-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XIX).*

a. Într-o soluție eterică de 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XV) se adaugă fenilizocianat în exces molar de 2,5/1, în prezență de trietilamină, catalizator. Se încălzește 2 ore la reflux. Produsul separat se recristalizează din metanol, obținîndu-se sub formă de cristale albe cu *p.t.* 248—249°C.

Analiza: — calculat, %: C 76,9; H 6,27; O 11,71; N 5,12
— găsit, %: C 76,8; H 6,21; O 11,76; N 5,23

b. Într-o soluție eterică, conținînd bis-clorofor-miatul 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indanului, obținut ca la pct. 2.b., în cantitate de 0,05 moli, se introduc 0,2 moli anilină. Amestecul de reacție se filtrează, se spală cu apă pentru îndepărtarea clorhidratului de anilină, iar precipitatul rămas se recristalizează din metanol, obținîndu-se 6,6'-di-(fenilcarbamoiloxi)-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XIX) sub formă de cristale albe cu *p.t.* = 248—249°C.

4. *6,6'-Di-(benzoiloxi)-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XX).*

Într-o soluție piridinică de 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan (XV) se adaugă clorură de benzoil în exces molar de 2,5/1. Se încălzește pe baie de apă timp de 20—30 min. Se răcește, se adaugă acid clorhidric diluat și produsul solid obținut se separă prin filtrare. Se spală cu apă și apoi cu metanol. Produsul alb are *p.t.* = 245—246°C.

Analiza: — calculat, %: C 81,37; H 6,24; O 12,39
— găsit: C 81,32; H 6,20; O 12,48

5. *6,6'-Dihidroxi-3,3'-diizopropil-1,1'-spiro-bis-indan (XXII).*

Un amestec de 22 g 4,4'-dihidroxidifenil-1,1'-izobutan (XXI) și 100 ml acid bromhidric 48% se refluxează timp de 7 ore. Se lasă să se răcească și se decantează stratul apos acid. Produsul solid rămas se spală cu apă. Se adaugă apoi benzen și se distilează, îndepărtîndu-se apa azeotropic. Se distilează fenolul rezultat din reacție la vidul dat de trompa de apă. Produsul se obține ca o masă sticloasă slab gălbuie.

Analiza: — calculat: C 82,1; H 8,39; O 9,51
— găsit: C 82,06; H 8,31; O 9,63

6. *4,4'-Dihidroxidifenil-1,1-izobutan (XXI)*

Un amestec de fenol și izobutiraldehidă, în raport molar de 6,1, se încălzește cu un echivalent de Dowex 50 X-4 timp de 4 ore, la 75°C. Catalizatorul se filtrează. Apa de reacție și excesul de fenol se îndepărtează prin distilare la presiune redusă. Se recristalizează din toluen, obținîndu-se produsul cu *p.t.* = = 153—155°C (153—154,8°C [19]).

7. *4,4'-Bis-acetiloxidifenil-1,1-izobutan*

Un amestec format din 4,4'-dihidroxidifenil-1,1-izobutan (XXI), anhidridă acetică și acetat de sodiu, în raporturi molare de 1/1,5/0,1 se încălzește la reflux timp de 2 ore. După răcire, amestecul de reacție se toarnă în apă, și produsul solid separat se recristalizează din metanol. *P.t* = 102—104°C. Cristale albe.

Analiza: — calculat, %: C 73,60; H 6,79; O 19,61
— găsit, %: C 73,56; H 6,72; O 19,72

8. *4,4'-Bis-benzoiloxidifenil-1,1-izobutan*

Într-o soluție piridinică de 4,4'-dihidroxidifenil-1,1-izobutan (XXI) se adaugă clorură de benzoil, n exces molar de 2,5/1. Se încălzește pe baia de apă 30 min. În amestecul răcit se adaugă acid clorhidric diluat și produsul solid obținut se separă prin filtrare. Se spală cu apă și apoi cu metanol. Prin cristalizare fracționată din metanol se separă doi izomeri cu *p.t* = 170—172°C, respectiv 230—232°C, cu spectre în IR și analize elementare identice.

Analiza: — calculat, %: C 79,98; H 5,81; O 14,21
— găsit, %: C 79,90; H 5,75; O 14,35

9. *6,6'-Di-(fenilcarbamoiloxi)-3,3'-diizopropil-1,1'-spiro-bis-indan (XXIII)*

Într-o soluție eterică de 6,6'-dihidroxi-3,3'-diizopropil-1,1'-spiro-bis-indan (XXII) se adaugă fenilizocianat în exces molar de 2,5/1, în prezență de trietilamină catalizator. Se încălzește două ore la reflux. Produsul separat se recristalizează din metanol, obținîndu-se cristale albe cu *p.t* = 237—238°C.

Analiza: — calculat, %: C 77,32; H 6,66; O 11,14; N 4,88
— găsit, %: C 77,25; H 6,57; O 11,25; N 4,93

10. *6,6'-Di-(benzoiloxi)-3,3'-diizopropil-1,1'-spiro-bis-indan (XXIV)*

Într-o soluție piridinică, de 6,6'-dihidroxi-3,3'-diizopropil-1,1'-spiro-bis-indan (XXII) se adaugă clorură de benzoil, în exces molar de 2,5/1. Se încălzește pe baie de apă 20—30 min. Se răcește, se adaugă acid clorhidric diluat, și produsul solid obținut se separă prin filtrare. Se spală cu apă și apoi cu metanol. Produsul alb are *p.t.* = 91—92°C.

Analiza: — calculat, %: C 81,58; H 6,66; O 11,76
— găsit, %: C 81,21; H 6,43; O 12,36

11. *5,7,5',7'-Tetrabrom-6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spiro-bis-indan*

Într-o soluție etanolică de dihidroxispiran (XV) se adaugă o soluție apoasă de 10% brom (exces molar 4,5/1) în KBr 15%. Are loc o reacție slab exotermă. Se lasă o oră la temperatura camerei, se diluează cu apă, se filtrează și se spală cu o soluție diluată de bisulfit de sodiu, apoi cu apă. Se usucă și se recristalizează din etanol. *P.t.* = 260—262°C.

Analiza: — calculat, %: C 40,42; H 3,23; O 5,13; Br 51,22
— găsit, %: C 40,35; H 3,19; O 5,15; Br 51,31

12. *5,7,5',7'-Tetrabrom-6,6'-dihidroxi-3,3'-di-izopropil-1,1'-spiro-bis-indan.*

Într-o soluție etanolică de dihidroxispiran (XXII), se adaugă o soluție apoasă de 10% brom și 15% bromură de potasiu și se procedează ca în exemplul 8. Produsul recristalizat din etanol are *p.t.* = 85—87°C.

Analiza: — calculat, %: C 42,50; H 3,41; O 4,92; Br 49,17
— găsit, %: C 42,43; H 3,35; O 5,10; Br 49,12

Concluzii

În concluzie, în lucrarea de față s-au sintetizat o serie de derivați noi de la 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'—spiro-bis-indan. De asemenea s-au sintetizat un nou produs spiro-bis-indanic și anume 6,6'-dihidroxi-3,3'-di-izopropil-1,1'-spiro-bis-indan, precum și o serie de derivați ai acestuia. Structura acestor compuși a fost elucidată pe baza analizelor în IR și RMN, propunîndu-se și un mecanism de reacție.

Bibliografie

1. HOFFMANN, A. J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1929, p. 2 542.
2. BARNES, R. A. și BEITCHMANN, B. D. J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 5 430.
3. ADAMS, L. M., LEE, R. J., WADSWORTH, F. T. J. Org. Chem. **24**, 1959, p. 1 186.
4. CURTIS, R. F. Chem. Ind. 1960, p. 928.
5. Von BRAUN, J., ANTON, E., HAENSEL, W. și WERNER, G. Ann. **472**, 1929, p. 1.
6. NIEDERL, J. B. J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1928, p. 2 230.
7. NIEDERL, J. B. și CASTY, R. Monatsh. **51**, 1929, p. 86.
8. SÜKÖSD, J. Acta Lit. Sci. Univ. Hung. Francisco-Josephinae, Sect. Chem. Mineral Phys. **2**, 1932, p. 230; C.A. 57, 1933, p. 1 873.
9. BAKER, W. și BESLY, D. M. J. Chem. Soc. 1939, p. 1 421.
10. FISHER, C. H., FURLONG, R. W., GRANT, M. J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 820.
11. BAKER, W., J. Chem. Soc. 1934, p. 1 678.
12. BAKER, W. și McGOWAN, J. C., J. Chem. Soc. 1938, p. 347.
13. PETROPOULOS, J. C. și SULLIVAN, F. A. V., Brevet S.U.A. 2979534, 1961.
14. CURTIS, R. F., J. Chem. Soc. 1962, p. 415.
15. ZAVGORODNII, S. V. și STRAȘNENKO, A. V. Jurn. Org. Him. **1**, 1965, p. 106.
16. STEUBEN, K. C. J. Polymer Sci., Pt. A 3, nr. 9 1965, p. 3 209.
17. HOWARD, W. L. Brevet S.U.A. 3271463, 1966.
18. KRIMM, H., BUYISCH, H. J. Brevet R.F.G. 2645020, 1978.
19. APEL, F. N., CONTE, L. B. Brevet S.U.A. 3242220, 1966.

Intrat în redacție: 23.IV.1983

VICTOR PĂRĂUȘANU
ILEANA PONORAN

Sinteza unor produse superficial active pe bază de condensări ale formaldehidei. II*

C.Z.: 661.185:547.281.1

În lucrare se prezintă sinteza unor noi tipuri de substanțe active pe bază de reacții de condensare ternară a formaldehidei cu acizi alifatici saturați puri C_{10}—C_{18} și etilendiamină, respectiv alcanolamine. Produsele de reacție au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților fizico-chimice. Produsele obținute prezintă interes practic în domeniul agenților de suprafață, atît datorită proprietăților lor intrinsece, cît și prin faptul că pot constitui intermediari în alte sinteze organice.

The paper presents the synthesis of some new surface agents based on the ternary condensation reactions of formaldehyde with saturated pure aliphatic acids C_{10}—C_{18} and ethylene diamine and alcanolamine, respectively. The reaction products have been characterized from the point of view of physico-chemical properties. The products achieved a practical interest in the range of surface agents due to their properties and to the fact that they may be used as intermediates in other organic syntheses.

В работе описывается синтез новых активных веществ, основанный на реакциях тройной конденсации формальдегида с чистыми насыщенными алифатическими кислотами C_{10}—C_{18} и этилендиамином, соответственно алканоламинами. Продукты реакции были характеризованы с точки зрения физико-химических свойств. Они представляют практический интерес как поверхностные агенты, могут служить промежуточными продуктами в других органических синтезах.

Din datele de literatură se cunosc reacțiile de condensare a acizilor grași cu alcanolaminele [1—4] care se desfășoară după un mecanism complicat și care duc la formarea a cel puțin 3 tipuri de produse: alcanolamide, aminoesteri și amidoesteri [5, 6]. În general, aminoesterii și amidoesterii sînt produse mai puțin stabile, care în timp și la temperaturi mai mari de 50°C se transformă în alcanolamide. În mod similar, reacția formaldehidei cu alcanolaminele duce la obținerea unor metilol derivați, care pot forma compuși heterociclici.

În cazul condensării trimoleculare a formaldehidei, acizilor alifatici superiori și alcanolaminelor, nu se obțin produse unitare, deoarece grupele funcționale respective pot da naștere la mai multe tipuri de legături, preponderente fiind cele care duc la formarea esterilor și amidelor.

Pentru caracterizarea produselor sintetizate s-au folosit sistemele rezultate din reacție, deoarece acestea fac parte integral din categoria agenților de suprafață neionici, lipofili. În consecință, caracterizarea lor fizică s-a efectuat pe produsul brut, obținut după îndepărtarea solventului prin distilare sub vid.

Pentru a stabili un criteriu de comparație, s-a considerat oportună sintetizarea unui produs care a fost folosit ca etalon. Acest etalon a fost sintetizat prin reacția de acilare a acidului gras cu alcanolamina respectivă (sint. 26) sau prin condensarea acidului oleic cu formaldehidă și dietanolamină (sint. 26 a), substanțe indicate în literatura de specialitate drept produse tensioactive cu caracter antistatic.

Datele obținute, atît referitor la analiza chimică, cît și la caracterizarea fizică a produselor au fost analizate comparativ.

1. Sinteza metilenesterilor dietanolaminei

Sinteza se bazează pe următoarea reacție de condensare:

$$R-COOH + CH_2O + HN(CH_2-CH_2-OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} \xrightarrow{-H_2O} R-COO-CH_2-N(CH_2-CH_2-OH)_2$$

Structura produsului obținut este asemănătoare cu structura dietanolaminei, dar acesta poate să dea și reacție de hidroliză.

* Nota I a apărut în Rev. Chim. **34** nr. 10, 1983 p. 873.

Prof. dr. ing. VICTOR PĂRĂUȘANU și dr. ing. ILEANA PONORAN, Academia de Studii Economice — București. Facultatea de Economia Industriei, Construcțiilor și Transporturilor.

Tabelul 1

DATE DE BILANȚ REFERITOARE LA CANTITATEA DE FORMALDEHIDĂ CARE SE PIERDE ÎN REACȚIE (SINTEZA 22)

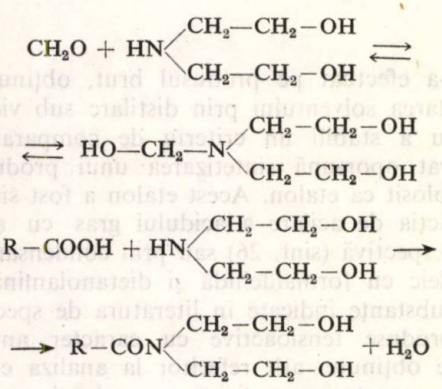
Nr. crt.	Fracții analizate	Cantitate, g	n_D^{20}	CH_2O determinată volumetric		Pierderi CH_2O din total, %
				%	g	
1	Produs	210	1,4682	0	0	0
2	Apă de reacție	66	1,3329	5,19	3,42	11,27
3	Benzen	76	1,4999	0	—	—
4	Apă din barbotor	70	1,3420	1,75	1,22	5,77
	TOTAL	—	—	6,94	4,64	17,04

Tabelul 2

PARAMETRII DE REACȚIE ȘI CARACTERISTICILE FIZICE ALE DIETANOLAMINOESTER FORMALILOR

Nr. sint.	Acidul utilizat	Temp., °C	Timp, h	Apă separată, ml		Rand. global, %	Azot total, %		d_4^{20}	n_D^{25}	Aspect, culoare
				teoretic	practic		teoretic	practic			
21	$C_9H_{19}-COOH$	70	3	19,5	19	98,5	5,09	5,00	0,9871	1,4675	lichid roșcat
22	$C_{11}H_{23}-COOH$	72,5	3	32	33	97,5	4,62	5,02	0,9933	1,4682	lichid vîscos brun roșcat
23	$C_{13}H_{27}-COOH$	69,5	2,5	19	20	98	4,23	4,48	0,9902	1,4688	lichid brun vîscos
24	$C_{15}H_{31}-COOH$	70	2,5	34	31	99,8	3,90	3,80	0,9875	1,4705	lichid brun vîscos
25	$C_{17}H_{35}-COOH$	77	2,5	39	41	99,3	3,62	3,40	—	—	ceară galben roșcată
26	$C_{11}H_{23}-COOH$ (etalon)	73	3	9	8,5	98,5	4,88	3,1	0,9923	1,4747	lichid vîscos galben deschis
26 a	Acid oleic	75	2	40	39	99,3	3,58	3,34	0,9873	1,4545	lichid vîscos brun roșcat

Pe parcursul procesului au loc și reacții secundare de tipul:



Partea experimentală

S-au efectuat sinteze cu toată gama acizilor alifatici C_{10-18}, în atmosferă de N_2 și utilizînd drept solvent benzenul. S-a lucrat cu 0,50 ml acid gras, la rapoarte moleculare acid / formaldehidă / dietanolamină de 1/1,1/1, într-o instalație de laborator convențională. Ordinea de introducere a reactanților a fost următoarea: acid gras, benzen, formaldehidă și dietanolamină, prin picurare, timp de ~ 30 min. În timpul introducerii DEA s-a păstrat o temperatură constantă, astfel încît debitul de reflux să fie constant. După 15 min începe să se separe apa de reacție. Pentru a putea calcula excesul de formaldehidă utilizat în reacție, a fost determinat și conținutul de formaldehidă în apa separată [7]. Nu s-a găsit formaldehidă liberă în produsul de reacție și nici în benzen.

După cum rezultă din tabelul 1 17,04% din totalul de formaldehidă introdusă în reacție reprezintă 0,17 mol formaldehidă, ceea ce corespunde unei cantități de 5 g formaldehidă în exces față de cea calculată stoechiometric.

Produsul răcit a fost distilat la vid, la temperatura camerei, recuperîndu-se ~ 95% din benzenul introdus în sistem. Condițiile de reacție și caracteristicile fizice ale esterformalilor sînt redate în tabelul 2.

Rezultate și discuții

Analiza produselor obținute prin spectroscopie în IR indică benzi de absorbție caracteristice grupelor structurale ale agenților de suprafață sintetizați.

Spectrele de absorbție în IR ale metilenesterului acidului lauric cu dietanolamina (sint. 22), față de alcanolamida acidului lauric (sint. 26), evidențiază grupele esterice (1 740 cm^{-1}) în raport de grupările acide (1 705 cm^{-1}) și amidice (1 650 cm^{-1}). Lipsa benzii de la 1 550 cm^{-1} la spectrul în IR al metilenesterului indică lipsa legăturii NH din amidă, ceea ce implică prezența unei amide de tip $CONR_2$.

Analiza cromatografică în fază lichidă a produsului de reacție prezintă două picuri X_2 și X_4, care nu se

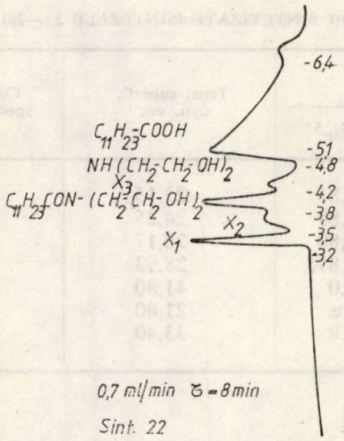


Fig. 1. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare rezultat din sinteza 22.

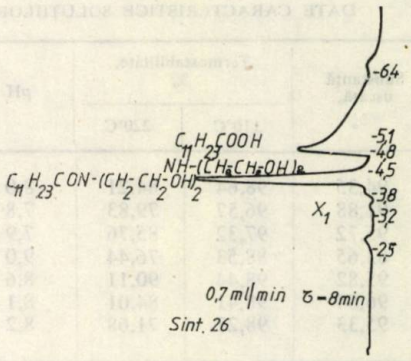


Fig. 2. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare rezultat din sinteza 26.

găsesc în sinteza-etalon (fig. 1, 2) şi care reprezintă produsele de condensare rezultate.

În figura 3 se redă cromatograma de separare în strat subţire a produselor de condensare obţinute în sint. 22 [3], faţă de acidul lauric [1] şi dietanolamină [2], care sînt materiile prime introduse în sinteze.

În toate sistemele de eluenţi şi reactivi de identificare care s-au folosit au apărut două spoturi distincte, alăturate a compuşilor de condensare, cu excepţia picurilor specifice pentru materiile prime. Această analiză corelată cu separarea cromatografică în fază lichidă indică formarea cu preponderenţă a două produse în reacţia de condensare trimoleculară a formaldehidei cu acidul lauric şi dietanolamina.

Analiza termogravimetrică şi termodiferenţială a produselor de condensare sintetizate (sint. 22—25) indică o comportare similară a produselor ce rezultă în seria omoloagă.

Fără a mai fi necesare alte operaţii de separare sau purificări, produsele sintetizate au fost caracterizate din punctul de vedere al activităţii lor superficial-active, în vederea definirii domeniului de utilizare. Caracteristicile soluţiilor apoase 1% sînt redate în tabelul 4.

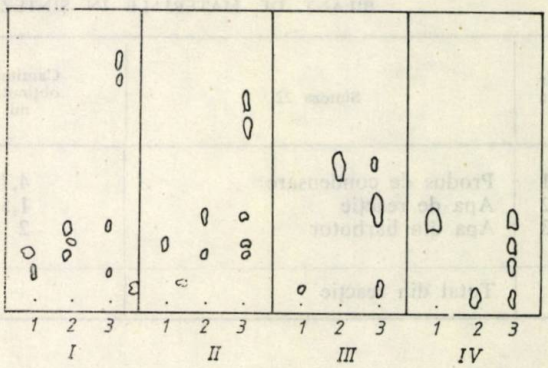


Fig. 3. Cromatograme în strat subţire ale produsului de condensare rezultat din sinteza 22:
I — eluent: CH_3COCH_3: NH_4OH 25%; (90:10); reactiv de identificare: Dragendorff; II — eluent: $CH_3COOC_2H_5$: CH_3OH: $(C_2H_5)_2N$; (60:20:20); reactiv de identificare: Dragendorff; III — eluent: C_6H_6: NH_4OH: CH_3OH; (50:5:45); reactiv de identificare Dragendorff; IV — eluent: C_6H_6: C_2H_5OH; (90:10); reactiv de identificare: I_2 + roşu de metil.

Pentru a avea o imagine mai clară asupra folosirii metilenesterilor dietanolaminei pentru formarea unor sisteme tensioactive în soluţii neapoase, produsele sintetizate au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăţilor tensioactive, în aceste condiţii. În acest scop s-a determinat tensiunea superficială a soluţiilor benzenice în funcţie de concentraţie. În

Tabelul 3

FRECVENŢE DE VIBRAŢIE ALE GRUPĂRILOR FUNCŢIONALE ÎN SPECTRELE ÎN IR SPECIFICE PRODUSELOR SINTETIZATE

Grupa structurală	Frecvenţa, cm^{-1}	Sinteze				
		22	23	24	25	26
OH	3400	i, l	i, l	i, l	i, l	i, l
CH	2850, 2920	i, a	i, a	i, a	i, a	i, l
CO din COOR	1740	s, a	s, a	i, a	s, a	—
CO din COOH	1705	s, a	s, a	s, l	s, a	s, a
CO din CONH	1630	i, a	i, a	i, l	i, a	i, a
NH din CONH	1550	—	—	—	s	i, l
CH	1460	i, a	i, a	i, a	i, a	i, l
CH din CH—OH	1400	i, a	i, a	i, l	i, a	i, l
OH (alcool)	1060	i, a	i, a	i, a	i, a	i, a
OH (acid)	940	—	—	—	—	i, a
CH	720	i, a	i, a	i, a	i, a	i, a

a — ascuţit; i — intens; s — slab; l — larg

Tabelul 4

DATE CARACTERISTICE SOLUȚIILOR APOASE 1% A SUBSTANȚELOR SINTETIZATE (SINTEZELE 21—26)

Nr. sint.	Substanță uscată, %	Termostabilitate, %		pH	Capacitate spumare			Tens. superf., dyn. cm^{-1}	Conductibilitate specifică, $\mu.s.cm^{-1}$
		110°C	220°C		Dsp	$S_{sp}3'$	$S_{sp}5'$		
21	94,35	98,64	84,21	8,0	0,15	0,90	0,85	23,15	283,4
22	91,88	96,57	79,83	7,8	0,125	0,95	0,89	24,25	386,4
23	95,72	97,32	85,76	7,9	0,18	0,95	0,80	26,17	301,5
24	83,65	88,53	76,44	9,0	0,2	0,875	0,875	28,93	67,1
25	95,82	98,44	90,11	8,6	0,2	1,0	1,0	41,80	103,4
26	96,64	98,41	84,01	8,1	spumează	foarte tare		21,80	722,2
26 a	95,33	98,22	71,68	8,2	0,06	0,8	0,8	33,40	101,2

Tabelul 5

BILANȚ DE MATERIALE ÎN SINTEZA DIALCANOLAMINOESTERULUI ACIDULUI LAURIC

Nr. crt.	Sinteza 22	Cantitate obținută, ml	Nr. total de impulsuri/min. N_t	[^{14}C] din $^{14}CH_2O$ identificat	
				%	mg
1	Produs de condensare	4,7	$2,16 \cdot 10^8$	75,79	236,5
2	Apa de reacție	1,5	$6,8 \cdot 10^7$	23,86	74,4
3	Apa din barbotor	2	$1,0 \cdot 10^6$	0,35	1,1
	Total din reacție	—	$2,85 \cdot 10^8$	100	313,5

figura 5 sînt prezentate unele date care reflectă dependența tensiunii superficiale de concentrația soluțiilor benzenice formate cu produsele sintetizate.

S-a stabilit astfel domeniul concentrației critice micelare pentru fiecare din produsele respective trasîndu-se graficul variației concentrației critice micelare în funcție de numărul atomilor de C din catena alchilmetilenesterilor.

După cum reiese din diagramă, concentrația critică micelară descreşte cu creşterea lanțului hidrocarbonat pentru aceeași serie omologă (grupă solubilizantă).

La limita superioară a domeniului concentrației critice micelare se formează particule micelare care se adsorb pe suprafața suportului solid, conferindu-i unele proprietăți de utilizare importante: emoliere, avivare, hidrofobizare, antistatizare. Concentrațiile critice micelare în solvenți neapoși sînt de $3,15.10^{3}$ mol/l pentru laurilester, $2,90.10^{-3}$ mol/l pentru miristilester, $2,70.10^{-3}$ mol/l pentru palmitilester și $2,50.10^{-3}$ mol/l pentru stearilester.

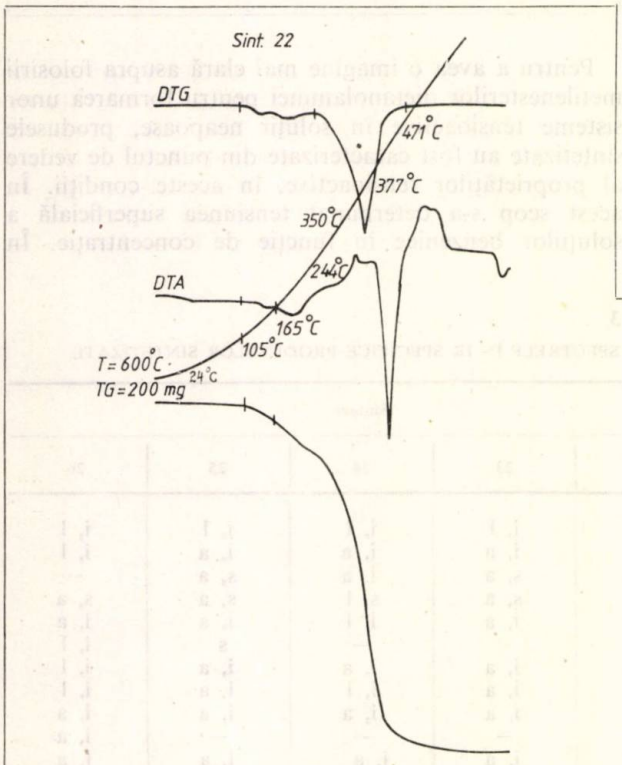


Fig. 4. Curbe DTA, DTG ale produsului de condensare realizat prin sinteza 22.

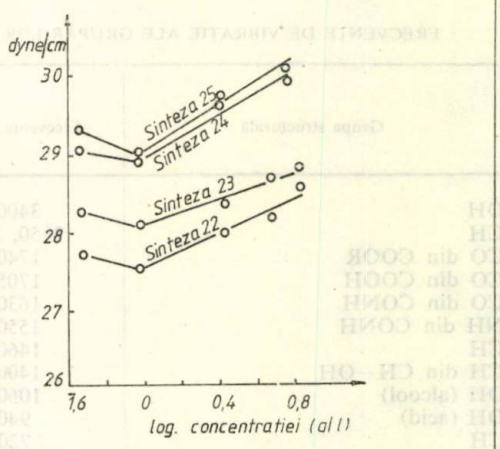


Fig. 5. Tensiunea superficială a soluțiilor benzenice în funcție de concentrația metilenesterilor sintetizați.

În condițiile descrise anterior s-a efectuat o sinteză cu [^{14}C] formaldehidă, lucrînd la un raport molar acid lauric : $^{14}CH_2O$: dietanolamină de 1:1,5:1, cu cantități de 0,01 mol acid. Ordinea de introducere a reactanților a fost: 0,96 ml (1,05 g) dietanolamină, 1 ml (0,385 g) $^{14}CH_2O$, care au fost supuse agitării și, în picături, 2 g acid lauric dizolvat în 3 ml benzen. Cunoscînd că radioactivitatea inițială a cantității de formaldehidă marcată introdusă în reacție a fost de $N_T = 3{,}5.10^8$ impulsuri/min a fost calculat bilanțul de materiale pentru sinteza efectuată (tabelul 5).

Cantitatea de dietanolaminoester obținută, considerînd că întraga cantitate de formaldehidă găsită în produs a reacționat, este de 250 g.

Față de cantitatea teoretică calculată stoichiometric, rezultă că randamentul reacției în produs de condensare cu formaldehida este de 78,8%.

Premisele teoretice de la care s-a plecat se confirmă în acest mod, 76% din formaldehida inițială reacționînd cu formare de metilenester. După cum era de așteptat, randamentul în dietanolaminometilenester este mai mic decît în cazul dietilaminometilenesterului, datorită reacțiilor secundare care au loc în primul caz.

2. Sinteza metilenesterilor monoetanolaminei

Agenții de suprafață de tipul hidroxialchilaminoesteri grași obținuți prin condensarea derivaților metilolici ai monoetanolaminei cu un acid gras, datorită posibilității de modificare a raportului hidrofil-lipofil, în funcție de raportul molar și de acizii folosiți în sinteză, prezintă interes din punctul de vedere al proprietăților superficiale și al domeniilor de utilizare.

În funcție de raportul molar acid gras / formaldehidă / monoetanolamină, se pot obține mono- sau diesteri ai etanolaminei, conform reacțiilor:

$$R-COOH + CH_2O + H_2N-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow R-COO-CH_2-NH-CH_2-CH_2-OH + H_2O$$
$$2\,R-COOH + 2\,CH_2O + H_2N-CH_2-CH_2-OH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \begin{matrix} R-COO-CH_2 \\ \\ R-COO-CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N-CH_2-CH_2-OH + 2H_2O$$

În afara acestor hidroxiaminoesteri se mai obțin și monoetanolamine ale acizilor grași și aminoesteri, deoarece pot avea loc reacții și cu funcția oxidril a alcanolaminelor, chiar dacă această grupare este mai puțin reactivă decît cea aminică.

În sintezele efectuate s-a căutat să se stabilească condițiile optime pentru obținerea unei conversii cît mai mari în metilenesteri. A fost necesar pentru realizarea acestui scop să se utilizeze un exces de formaldehidă în amestecul de reacție și menținerea unui regim termic cît mai scăzut.

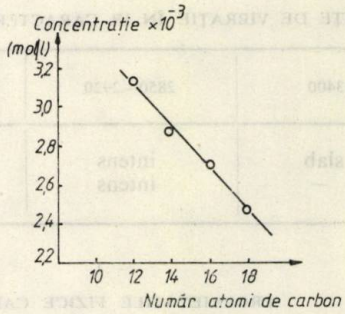


Fig. 6. Variația concentrației critice micelare cu catena hidrocarbonată.

Partea experimentală

Monometilenesterul s-a sintetizat prin reacția acidului lauric cu formaldehidă și monoetanolamină la un raport molar de 1,1/1,3/1, cu introducerea treptată, sub agitare și încălzire, a acidului lauric preîncălzit la 50°C, peste amestecul de monoetanolamină, benzen și formaldehidă, încălzite, de asemenea, la 50°C, în atmosferă de gaz inert.

Dimetilenesterul a fost sintetizat în mod similar, dar la un raport molar acid / formaldehidă / monoetanolamidă de 2,1/2,3/1.

Parametrii de reacție și caracteristicile fizice ale metilenesterilor monoetanolaminei cu acid lauric sintetizați sînt prezentate în tabelul 6.

Rezultate și discuții

Spectrele de adsorbție în IR ale produselor sintetizate pun în evidență, în afara grupărilor structurale CH (2850—2950 cm^{-1}, 1400 cm^{-1}, 720 cm^{-1}), benzi intense ale grupării esterice (1740 cm^{-1}) și picuri ascuțite caracteristice OH alcoolic (1060 cm^{-1}), care confirmă formarea unor mono-, respectiv dimetilenlaurilesteri.

Din analiza proprietăților fizice ale produselor sintetizate (tabelul 8), rezultă că acestea au o stabilitate termică ridicată la 110°C și bună la 220°C. Tensiunea superficială a monometilenlaurilesterului este mai scăzută decît a dimetilenlaurilestrului, iar conductibilitatea electrică este superioară. Deoarece balanța hidrofil-lipofil se situează în jurul valorii de 13, la ambele produsele de reacție se constată că monoesterul are proprietăți active de suprafață superioare diesterului.

Tabelul 6

PARAMETRII DE REACȚIE ȘI CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE ETANOLAMINOESTERILOR

Nr. sint.	Rap. molar acid/formaldehidă/etanolamină	Temp., °C	Timp, h	Apă separată, ml		Rand, %	Azot total, %		I.A., mg KOH/g	d_4^{20}
				teoretic	practic		teoretic	practic		
27	1,1/1,3/1	87	3	54	53	99,8	5,41	5,04	31,2	1,032
28	2,1/2,3/1	94	3,5	45,5	43,5	99,9	3,06	2,98	45,1	1,057

Tabelul 7

FRECVENȚE DE VIBRAȚIE ÎN IR CARACTERISTICE ESTERFORMALILOR MONOETANOLAMINEI CU ACIDUL LAURIC (cm^{-1})

Nr. sint.	3400	2850—2920	1740	1400	1060	720
27	slab	intens	int. asc.	intens	slab asc.	int. asc.
28	—	intens	int. asc.	intens	slab asc.	int. asc.

Tabelul 8

PROPRIETĂȚILE FIZICE CARACTERISTICE ALE METILENESTERILOR ACIDULUI LAURIC

Nr. sint.	Subst. uscată, %	Termostabilitate, %		Soluție apoasă, 1%			C.A.	HLB
		110°C	220°C	tens. sup., dyn/cm	*p*H	conduct., μs/cm		
27	98,56	97,72	89,20	26,17	7,9	372,3	13,6	13,2
28	99,32	96,46	88,54	38,56	7,6	168,2	13,0	12,7

Tabelul 9

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI CARACTERISTICILE FIZICE ALE ETILENDIAMINOMETILEN ESTERILOR SINTETIZAȚI

Nr. sint.	Raport molar acid/ F/ amină	Solvent (100 g)	Temp., °C	Timp, h	Apă sep. ml		Rand. global, %	Interval topire, °C	Aspect
					teoretic	practic			
3	1/1/1	benzen	76	3,5	17	17	99,8	78—80	solid galben deschis
4	1/1/1	toluen	105	3	17	20	98	78—80	solid galben roșcat
5	2/2/1	benzen	76	3,5	43,5	39	99,5	76—80	solid brun roșcat
6	2/2/1	toluen	106	3	43,5	42	99,3	76—80	solid brun închis
7	3/3/1	benzen	80	3	51,5	49	99,6	78—81	solid brun închis
8	3/3/1	toluen	106	2,5	51,5	51	99,4	78—81	solid brun închis
9	4/4/1	benzen	80	2	43,5	34	99,7	80—82	solid brun închis
10	4/4/1	toluen	106	1,5	43,5	34	99,3	80—83	solid brun închis

3. Sinteza etilendiaminometilenesterilor

Sintezele din această categorie de substanțe superficial active s-au efectuat cu formaldehidă în soluție apoasă 37%, de etilendiamină și acizi alifatici saturați.

Într-o primă etapă s-a efectuat o serie de sinteze la rapoarte molare variabile și solvenți diferiți lucrînd numai cu acid lauric. În a doua etapă s-au menținut raportul molar inițial și temperatura constantă și s-au efectuat sinteze cu acizii alifatici grași C_{10-18}.

a. *Sinteza etilendiaminometilenesterilor acidului lauric*

Partea experimentală

În acest scop, reacția de condensare s-a efectuat cu 0,25 moli acid lauric la rapoarte molare acid gras/formaldehidă/etilendiamină de 1/1/1, 2/2/1, 3/3/1 și 4/4/1 în doi solvenți, benzen și toluen.

Într-un reactor adecvat prevăzut cu agitator mecanic și încălzire electrică, dispozitiv ASTM, refrigerent ascendent, pîlnie picurătoare, s-au introdus sub agitare 15 g etilendiamină și 100 g benzen. Sistemul s-a menținut pe tot parcursul reacției sub atmosferă de N_2. S-au picurat, timp de 15 min, 20,5 g soluție formaldehidă 37%. Reacția este exotermă. S-a pornit încălzirea și s-au adăugat, timp de 20 min, 50 g acid lauric încălzit în prealabil la 60°C. După ~ 10 min, azeotropul benzen—apă a atins temperatura de fierbere. După 90 min nu s-a mai separat apă din sistem. S-a răcit balonul, s-a oprit N_2 și agitarea. S-a obținut un produs solid, de culoare galben-deschis (sint. 3). Randamentul global al procesului a fost de 99,8%.

Sintezele următoare (sint. 4—10) s-au efectuat după același procedeu. Condițiile de reacție și caracteristicile fizice ale produselor obținute sînt prezentate în tabelul 9.

Rezultate și discuții

Produsele obținute la un raport molar 4/4/1 (sint. 9, 10) sînt insolubile în apă și au, probabil, o structură reticulată. După cum se observă din datele prezentate în tabelul 9, în aceste reacții nu se elimină cantitatea teoretică de apă, ci o cantitate mai redusă, ceea ce se explică prin formarea unor legături tridimensionale între componentele produselor de sinteză.

Produsele rezultate din condensarea acidului lauric cu formaldehidă și etilendiamina au fost caracterizate din punctul de vedere al proprietăților superficiale, care au vizat obținerea de indicații privind valoarea de utilizare a acestor substanțe.

Tabelul 10

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR APOASE 1% ALE ETILENDIAMINOMETILENESTERILOR

Nr. sint.	Subst. uscată, %	Termostabilitate, %		pH	Tens. superficială, dyn cm^{-1}	Capacitate spumare	Conductibilitate, μ.s/cm^{-1}
		110°	220°				
3	94,51	99,40	95,63	7,4	28,8	$D_{sp} = 0,5$	280,5
4	93,70	98,32	94,54	7,5	29,5	$S_{sp}\ 5' = 1$	281
5	95,00	98,05	90,16	7,8	30,0	$D_{sp} = 0,5$	180
6	95,45	97,94	88,58	7,8	34,3	$S_{sp}\ 5' = 0,90$	175
7	98,81	88,63	75,23	—		Parțial solubil în apă	
8	98,93	89,12	74,51	—		Parțial solubil în apă	
9	99,27	72,36	58,77	—		Insolubil în apă	
10	98,94	74,55	57,80	—		Insolubil în apă	

Tabelul 11

CARACTERISTICILE ETILENDIAMINOMETILENESTERULUI (SINTEZA 4)

Nr. sint.	Pct. top, °C	I.Ac. mg KOH/g	Analiza elementară					
			teoretic			practic		
			C	H	N	C	H	N
4	80	89,1	66,18	11,76	10,29	64,78	11,25	8,22

Operațiile necesare pentru caracterizarea produselor s-au făcut prin trecerea lor în soluție apoasă.

Principalele date obținute sînt prezentate în tabelul 10.

Produsele obținute în sint. 3—6 au fost analizate din punct de vedere chimic. Deoarece rezultatele obținute sînt similare, se prezintă în continuare analizele efectuate asupra sint. 4.

Produsul a fost analizat prin cromatografie pe coloană în fază lichidă. Componenții au fost separați în funcție de indicele de refracție (fig. 7) și s-au pus în evidență două picuri distincte.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială a produselor sintetizate (fig. 8) indică o stabilitate termică ridicată, care, însă scade pe măsura creșterii raportului molecular, indicație prezentă și la termostabilitatea produselor.

Produsul obținut în sint. 4 a fost purificat prin recristalizări repetate din benzen. S-a obținut o substanță albă, cristalină, cu proprietățile chimice prezentate în tabelul 11, care indică formarea unei substanțe unitare avînd structura unui metilenester.

Analiza structurală prin spectroscopie în IR a produselor obținute în sint. 3—6 nu pune în evidență substanțe ciclice. Se exclude în acest fel ipoteza formării unor baze Schiff. Se formează benzi distincte pentru următoarele grupe funcționale: amine (3100 cm^{-1}), esteri (1740 cm^{-1}), acizi (1705 cm^{-1}) și amide (1630 cm^{-1}), care indică obținerea unor esteri și amide.

b. *Sinteza etilendiaminometilenesterilor acizilor alifatici* C_{10-18}

Ținînd seamă de rezultatele obținute în sinteza esterformalilor acidului lauric, s-a constatat că cele

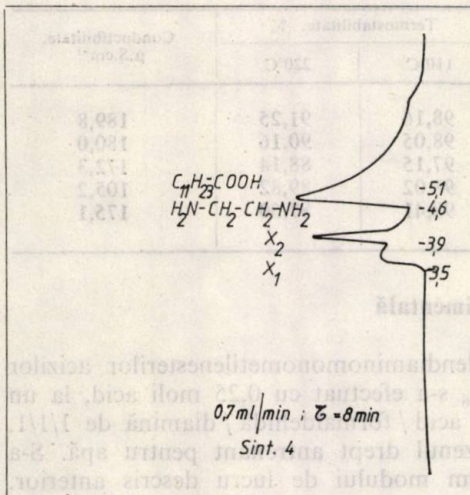


Fig. 7. Cromatograma în fază lichidă a produsului de condensare realizat prin sinteza 4.

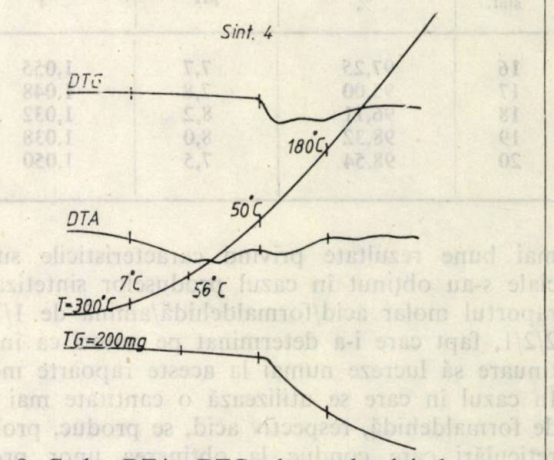


Fig. 8. Curbe DTA, DTG ale produsului de condensare realizat prin sinteza 4.

Tabelul 12

PARAMETRII DE REACȚIE ȘI VALORILE DATELOR CARACTERISTICE ALE MONOMETILENESTERILOR ACIZILOR GRAȘI C_{10-18}

Nr. sint.	Acidul utilizat	Temp., °C	Timp., h	Apă separată, ml		Rand global, %	Interval topire, °C	Azot total, %	
				teoretic	practic			teoretic	practic
11	$C_9H_{19}-COOH$	75	3,5	18,8	21	98,5	78—80	11,4	10,65
12	$C_{11}H_{23}-COOH$	76	3,5	17	16	99,8	78—80	10,3	8,22
13	$C_{13}H_{27}-COOH$	76	3,0	17	17	99,0	77—80	10,0	9,38
14	$C_{15}H_{31}-COOH$	78	2,5	17	17	97,0	77—80	8,5	7,72
15	$C_{17}H_{35}-COOH$	78	2,5	17	18	98,0	78—80	7,8	7,20

Tabelul 13

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR APOASE 1% ALE MONOMETILEN ESTERILOR ACIZILOR GRAȘI C_{10-18} SINTETIZAȚI

Nr. sint.	Subst. uscată, %	pH	d_4^{20}	Tens. superficială, dyn.cm^{-1}	Termostabilitate %,		Conductibilitate, μ S·cm^{-1}
					110°C	220°C	
11	97,75	7,5	1,042	27,34	98,52	89,71	225,2
12	94,51	8,0	1,040	28,80	99,40	95,63	280,5
13	98,16	7,6	1,028	25,71	97,92	88,44	275,6
14	94,10	7,8	1,075	26,81	99,01	92,16	220,2
15	95,32	7,7	1,082	28,75	98,85	89,82	256,4

Tabelul 14

CONDIȚIILE DE REACȚIE ȘI CARACTERISTICILE PRINCIPALE ALE DIMETILENESTERILOR ACIZILOR GRAȘI C_{10-18}

Nr. sint.	Acidul utilizat	Temp., °C	Timp, h	Apă separată, ml		Rand., %	Interval topire, °C	Azot total, %	
				teoreti	practic			teoretic	practicc
16	$C_9H_{19}-COOH$	75	3,5	22	21	99,4	76—80	6,5	6,35
17	$C_{11}H_{23}-COOH$	76	3,5	21	21	99,5	76—80	5,8	4,98
18	$C_{13}H_{27}-COOH$	76	3	21	20	98,2	75—80	5,6	4,85
19	$C_{15}H_{31}-COOH$	78	2,5	21	21	99,1	75—80	4,7	4,32
20	$C_{17}H_{35}-COOH$	78	2,5	21	20,5	99,0	75—80	4,3	3,89

Tabelul 15

CARACTERISTICILE SOLUȚIILOR APOASE 1% ALE DIMETILEN ESTERILORACIZILOR C_{10-18}

Nr. sint.	Subst. uscată %	pH	d_4^{20}	Tens. superficială dyn. cm^{-1}	Termostabilitate, %		Conductibilitate, μ.S.cm^{-1}
					110°C	220°C	
16	97,25	7,7	1,055	34,53	98,16	91,25	189,8
17	95,00	7,8	1,048	30,0	98,05	90,16	180,0
18	96,11	8,2	1,032	28,75	97,15	88,14	172,3
19	98,32	8,0	1,038	31,17	98,02	89,82	105,2
20	98,54	7,5	1,050	35,28	98,41	87,50	175,1

mai bune rezultate privind caracteristicile superficiale s-au obținut în cazul produselor sintetizate la raportul molar acid/formaldehidă/amină de 1/1/1 și 2/2/1, fapt care i-a determinat pe autori ca în continuare să lucreze numai la aceste rapoarte molare. În cazul în care se utilizează o cantitate mai mare de formaldehidă, respectiv acid, se produc, probabil, reticulări care conduc la obținerea unor produse parțial solubile sau insolubile în apă și solvenți organici.

Partea experimentală

Sinteza etilendiaminomonometilenesterilor acizilor alifatici C_{10-18} s-a efectuat cu 0,25 moli acid, la un raport molar acid / formaldehidă / diamină de 1/1/1, utilizînd benzenul drept antrenant pentru apă. S-a lucrat conform modului de lucru descris anterior. Condițiile de reacție și caracteristicile produselor brute obținute (sint. 11—14) sînt prezentate în tabelul 12.

Pentru a obține indicații utile privind caracteristicile lor superficiale, soluțiile apoase ale produselor de condensare au fost analizate din punctul de vedere al proprietăților tensioactive. Datele sînt prezentate în tabelul 13.

Rezultate și discuții

După cum se observă, produsele de condensare obținute au un *p*H neutru, o stabilitate termică ridicată și conductivitate termică bună, ceea ce îi recomandă pentru a fi încercați în calitate de agenți antistatizanți pentru produse macromoleculare. Tensiunea superficială a soluțiilor apoase ale acestor produse este scăzută, ceea ce confirmă caracterul tensioactiv al acestor produse.

Dimetilenesterii acizilor C_{10-18} s-au obținut conform modului de lucru descris anterior, la un raport molar, acid / dietilamină de 2/2/1, în prezența benzenului, care are rolul de solvent și antrenant pentru apa separată în reacție. Condițiile de reacție și caracteristicile produselor brute obținute (sint. 15—18) sînt redate sintetic în tabelul 14.

Soluțiile apoase ale acestor produse au fost, de asemenea, supuse unor analize de laborator în scopul obținerii unor date utile referitoare la domeniile de utilizare. Datele obținute sînt prezentate în tabelul 15.

Termostabilitatea lor este ridicată, dar conductivitatea specifică este mai redusă decît cea a monoesterilor, tensiunea superficială avînd valori mai mari față de monoesterii aceloraşi acizi.

4. Concluzii

S-au sintetizat în condiții de laborator metilenesterii dietanolaminei cu acizii grași C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18} și metilenesterii monoetanolaminei cu acidul C_{12}, cu randamente acceptabile. Puntea metilenică din metilenesteri a fost evidențiată cu ajutorul carbonului marcat ^{14}C.

Produsele obținute, caracterizate din punct de vedere fizico-structural, prezintă proprietăți active de suprafață și au o conductibilitate specifică relativ ridicată.

Produsele cu proprietăți superficial active obținute prin condensarea formaldehidei cu acizi grași alifatici saturați și etilendiamină se realizează printr-un procedeu simplu, la rapoarte molare acid / formaldehidă / amină de 1/1/1 și 2/2/1. Din punctul de vedere al proprietăților de suprafață ca și al capacității de reducere a încărcării electrostatice, monometilenesterii au o comportare superioară dimetilenesterilor.

Bibliografie

1. ANASTASIU, S., JELESCU, E. Detergenți și alți agenți activi de suprafață, Ed. tehnică, București, 1959.
2. JUNGERMAN, E. Cationic Surfactants, Dekker M. New York, 1970.
3. SCHICK, M. J. Neionic surfactants, III, Dekker Inc. New York, 1967.
4. SCHWARTZ, A. M., PERRY, J. W., BERCH, J. Surface Active Agents and Detergents, I, 1949.
5. WITTEKIND, M. E., BENEDICT, J. H. J. Am. Oil. Chem.-Soc., **44**, 1967, p. 645.
6. SANDERS, A. L. J. Am. Oil. Chem. Soc., 35, 1958, p. 548.
7. ALBERT, F., BĂRBULESCU, N. Analiza chimică organică, Ed. Tehnică, București, 1970, p. 239.

Intrat în redacție: 4.III.1983

recenzii

D. CEPIȘCĂ: **Cartea operatorului de la instalațiile de recuperare a fracției C2+**; Ed. Tehnică, București, 1982, 263 pag.

Cartea este de o actualitate deosebită și caută să răspundă sarcinilor importante, ce stau în fața petrochimiștilor, de a valorifica superior resursele de materii prime, realizînd o gamă largă de produse, care să satisfacă, pe deplin, necesitățile tuturor ramurilor industriei, ale întregii economii naționale.
Utilizarea, drept materie primă pentru piroliză, a fracției C_{2+} sau a etanului recuperat din amestecurile gazoase din sonde sau rafinării, constituie un exemplu edificator de valorificare superioară a fracțiilor valoroase din aceste amestecuri.
Componenții individuali, rezultați prin separare, posedă proprietăți noi cu totul diferite. Dintre aceștia, cei mai valoroși sînt etanul, propanul și butanul, iar, pentru piroliză, etanul constituie cea mai valoroasă materie primă.
Investigarea surselor de gaze din R.S. România, cu conținut de etan peste 3% mol, a dus la construirea și punerea în funcțiune, în anul 1974, la Pitești, a primei instalații de recuperare a fracției C2+. Fracția C2+ rezultată, alimentează instalația de piroliză, din cadrul Combinatului petrochimic.
În prima parte a lucrării, se prezintă unele date, asupra clarificării compoziției amestecurilor gazoase, asupra proprietăților fizice și termodinamice ale gazelor, precum și asupra legilor fundamentale, care stabilesc modul de comportare a hidrocarburilor, la condițiile procesului de prelucrare ales.
În continuare, sînt descrise metodele și tehnologiile de purificare a gazelor; se dau, totodată, elementele necesare pentru alegerea procedeelor și efectuarea calculelor necesare proiectării instalațiilor de purificare a gazelor.
Se acordă o atenție deosebită proceselor de separare a fracției C_{2+} din gazele de schelă, ceea ce contribuie la operarea, în bune condițiuni, a instalațiilor respective, cu toate efectele economice ce decurg din aceasta.
Nu lipsesc din carte condițiile de securitate și măsuri de protecția muncii, în instalațiile de prelucrare a gazelor naturale, specifice acestor tipuri de procese, care conduc la o operare, în condiții de siguranță mai ridicată.
Cartea se adresează operatorilor, maiștrilor, tehnicienilor și inginerilor din instalațiile de recuperare a etanului și specialiștilor din șantierele de petrol și gaze. Prin informațiile pe care le aduce, lucrarea permite operatorilor soluționarea problemelor legate de prelucrarea și valorificarea superioară a amestecurilor gazoase, precum și corecta exploatare a instalațiilor de recuperare a fracției C_{2+}.

C. LUPEA

DAN MACAROVICI
DANIELA POLVEREJAN
ZSOLT HEGEDUS

Studiu asupra conversiei cromatului de sodiu în bicromat de sodiu cu bioxid de carbon

C.Z.: 546.766'33-384

S-a efectuat un studiu asupra posibilităţilor de conversie a cromatului de sodiu în bicromat de sodiu cu bioxid de carbon. S-a lucrat în diferite condiţii de concentraţie, durată de barbotare, debit de gaz etc., precizîndu-se că nu este posibilă o conversie totală lucrîndu-se în condiţiile date. Pentru a se obţine o conversie totală a fost pus la punct un procedeu combinat, constînd din conversia parţială cu bioxid de carbon, concentrarea şi cristalizarea fracţionată a cromatului de sodiu, obţinerea de acid cromic pe cale cromatografică, combinarea sa cu soluţia de cromat—bicromat şi separarea prin concentrare şi cristalizare a bicromatului de sodiu.

The possibilities of converting sodium chromate into sodium dichromate with carbon dioxide were investigated. Different concentrations, barbotation time, gas flows etc. were used as a total conversion is not possible under the given conditions. In order to obtain a total conversion a combined method was developed consisting of partial conversion with carbon dioxide, concentrated and fractionated crystallization of sodium chromate, preparation of chromic acid by a chromatographic method, combination of chromic acid with the chromate-dichromate solution and separation of sodium dichromate by concentration and crystallization.

Были изучены возможности превращения хромата натрия в бихромат натрия с помощью углекислоты. Работали в различных условиях концентрации, продолжительности барботирования, расхода газа и т.п. Найдено, что невозможно полное превращение исходного вещества в данных условиях. Для достижения полного превращения был разработан комбинированный способ, состоящий из частичного превращения с помощью углекислоты, концентрировании и дробной кристаллизации хромата натрия, получении хромовой кислоты хроматографическим путем, смешивании ее с хромат-бихроматным раствором и разделении бихромата натрия концентрированием и кристалсизацией.

Încă din anul 1882, P o n t i u s [1] a arătat interesul pe care l-ar putea prezenta înlocuirea acidului sulfuric cu bioxid de carbon, la conversia cromatului de sodiu în bicromat de sodiu, şi utilizarea bicarbonatului de sodiu rezultat în procesul topirii minereului de crom.

Există posibilitatea potenţială ca utilizarea bioxidului de carbon să ducă la un produs cu calităţi superioare celui obţinut actualmente şi la un cost mai scăzut.

În starea de valenţă 6+, elementele subgrupei a VI-a B, din care face parte şi cromul, formează cu oxigenul anhidride de tipul MeO_3, susceptibile de a da cu apa o serie de acizi cu formula generală: $nMeO_3 \cdot mH_2O$ unde $m < n$.

În cazul cromului, acizii care se pot forma sînt în număr de patru cu $n = 1, 2, 3, 4$ iar $m = 1$, în toate cazurile (H_2CrO_4; $H_2Cr_2O_7$; $H_2Cr_3O_{10}$; $H_2Cr_4O_{13}$). Toţi sînt acizi bibazici, cunoscuţi numai în soluţie sau sub formă de săruri cristaline.

În soluţie, între acidul cromic şi bicromic există un echilibru care poate fi deplasat într-un sens sau altul în funcţie de *p*H-ul mediului.

Acizii, în general, şi, în special, acizii tari permit trecerea uşoară de la cromaţi la bicromaţi, conform ecuaţiei:

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (1)$$

Cromatul de sodiu se prepară industrial din „cromit" [(Mg, Fe) (Cr, Al, Fe)$_2$O$_4$] topit în atmosferă oxidantă cu var şi carbonat de sodiu. Se formează cromat de sodiu, care, prin leşiere cu apă, trece în soluţie, de unde poate fi separat prin cristalizare.

Cromatul de sodiu poate cristaliza cu 10, 6, 4 molecule de apă sau sub formă anhidră, în funcţie de temperatură. Din curba dată în figura 1 se poate

Chim. DAN MACAROVICI, chim. DANIELA POLVEREJAN şi chim. ZSOLT HEGEDUS, Institutul de Chimie — Cluj-Napoca.

calcula și solubilitatea diferitelor forme cristaline în apă.

Bicromatul de sodiu se poate obține, de asemenea în funcție de temperatură, în două forme cristaline: cu 2 molecule de apă sau anhidru. Solubilitatea bicromatului de sodiu în apă este mult mai mare decît cea a cromatului (fig. 1) ceea ce a și fost folosită la separarea celor două substanțe.

În cazul conversiei, există sistemul: cromat de sodiu — bicromat de sodiu — apă.

Compoziția unei soluții saturate în ambele săruri variază cu temperatura [2, 3].

Variația concentrației ionilor de hidrogen în soluție modifică echilibrul existent între cromat și bicromat. Reacția generală de echilibru este dată de ecuația:

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad (2)$$

La concentrații mici de crom și la pH > 3, conversia nu este totală [4]. A fost urmărită reacția de acidulare în sistemul $CrO_4^{2-} - H^+$ și s-a dedus [5] că gradul de conversie cromat → bicromat crește și se stabilizează la pH = circa 5, în funcție de concentrația ionilor de hidrogen.

Toate procedeele de transformare a cromatului în bicromat se bazează pe reacțiile de echilibru redate în ecuația (2). Echilibrul este dependent de „tăria" acidului folosit. Gradul de conversie depinde și de solubilitatea componenților care intră și care rezultă din reacție.

În funcție de natura participanților la reacție, sînt cunoscute trei moduri în care poate avea loc conversia:

a. În cazul în care toți componenții sistemului sînt ușor solubili (ex.: cromat de sodiu + acid sulfuric = bicromat de sodiu + sulfat de sodiu), gradul de conversie depinde numai de raportul molar dintre acidul de atac și cromat.

b. Dacă componenții inițiali sînt solubili, dar rezultă o sare insolubilă (ex.: cromat de sodiu + acid fluorhidric = bicromat de sodiu + fluorură de sodiu), gradul de conversie va fi determinat de constanta de disociere a acidului de atac și de cea a cromatului. În acest caz se poate atinge o conversie totală.

c. Dacă acidul este puțin solubil, cazul singular al bioxidului de carbon, respectiv al acidului carbonic, gradul de conversie este favorizat de temperaturi scăzute și presiuni mari, respectiv, cu cît temperatura soluției va fi mai scăzută și presiunea gazului (CO_2) de deasupra mai mare, conversia va fi mai completă [6].

Reacția de conversie a cromatului de sodiu cu bioxid de carbon este dată de ecuația:

$$2\,Na_2CrO_4 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Na_2Cr_2O_7 + 2\,NaHCO_3 \quad (3)$$

Trebuie să se țină seamă de modul în care se comportă bioxidul de carbon în soluție apoasă.

Toți acizii, pînă la cei cu tăria similară cu cea a acidului acetic, pot transforma complet cromatul în bicromat. Calcule, în care s-a ținut seama de toți factorii, au demonstrat că, în cazul bioxidului de carbon, respectiv al acidului carbonic, nu va avea loc, în nici o condiție, o conversie totală.

În cazul în care se folosește ca promotor principal de conversie bioxidul de carbon, o conversie totală se va putea realiza numai prin utilizarea în mod

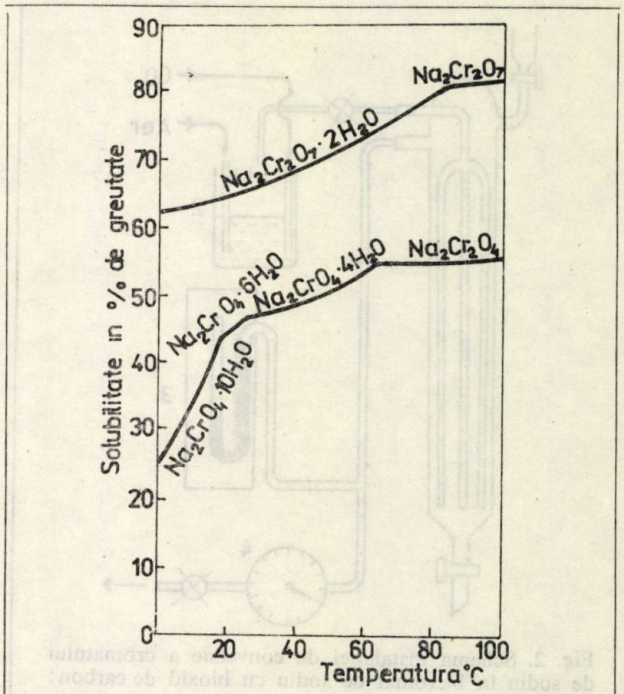


Fig. 1. Variația solubilității Na_2CrO_4 și $Na_2Cr_2O_7$ în funcție de temperatură.

adecvat a proprietăților soluțiilor de cromat și bicromat de sodiu și a altor procedee ajutătoare.

Din cauza solubilității scăzute a bioxidului de carbon în apă (0,170 g CO_2/100 ml H_2O la 20°C) acidul carbonic se comportă ca un acid foarte slab, pH-ul soluției saturate la 25°C este 3,89. Acidul carbonic disociază în două trepte ($K_1 = 4{,}45 \cdot 10^{-7}$ și $K_2 = 5{,}7 \cdot 10^{-11}$ la 25°C).

În afară de aceasta, va trebui să se țină seamă și de reacția de hidroliză a bicarbonatului de sodiu care se formează în timpul conversiei și care aduce valoarea pH-ului la 8,4.

Pontius [1] a fost primul care a descris un procedeu în care se barbotează bioxid de carbon sub presiune, la rece, în soluția concentrată de cromat de sodiu.

Într-o serie de lucrări [7 — 9] se arată că o dată cu creșterea concentrației de cromat de sodiu în soluție randamentul de conversie crește. La concentrații de 139 p. cromat de sodiu în 100 p. apă, se ajunge la o conversie de 85%. În soluții de cromat circa 17% crom se atinge un echilibru după 5 ore, la 23°C, la o presiune de 4 atm. CO_2, cu un grad de conversie de 66% [10]. La o presiune de 8 atm. CO_2, echilibrul se stabilește după 2 ore, la o conversie de 65%. Pentru mărirea gradului de conversie, în lucrarea citată, s-a recurs la concentrarea soluției, cînd s-a separat o parte din cromatul de sodiu netransformat. S-a ajuns astfel la circa 77% conversie.

Randamentul conversiei crește cu creșterea presiunii gazului (CO_2), a concentrației inițiale în bicromat din soluție și cu scăderea temperaturii [11].

Lucrîndu-se cu bioxid de carbon de la cuptoarele de var, cu 35—40% CO_2, la o presiune de 6 atm, s-a realizat o conversie de 65—75% [12, 13].

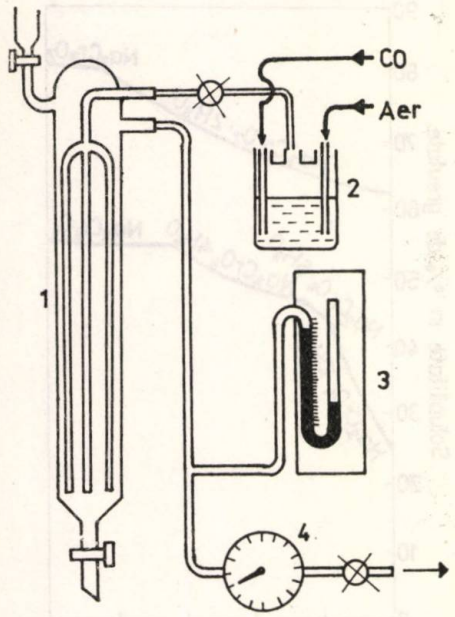


Fig. 2. Schema instalației de conversie a cromatului de sodiu în bicromat de sodiu cu bioxid de carbon: *1* — reactor — barbotor; *2* — vas de amestecare; *3* — manometru; 4 — rotametru.

Din studiul făcut de Neumann și Exssner [14] reiese că nu poate avea loc o conversie totală cu bioxid de carbon nici dacă presiunea este cea a obținerii bioxidului de carbon lichid.

S-a încercat barbotarea bioxidului de carbon în autoclave, la 50°C și la presiune, cu separarea, pe parcursul reacției, a bicarbonatului de sodiu format. Gradul de conversie a fost de 95% [15, 16]. Prin adaos de bicromat la soluția de cromat, s-a ajuns la un randament de conversie de peste 90% [17, 18].

S-a încercat și conversia cu bioxid de carbon și amoniac [19, 20], cînd rezultă cromat de sodiu, cromat de amoniu și bicarbonat de sodiu. Se îndepărtează bicarbonatul de sodiu prin filtrare, soluția se fierbe pentru eliminarea amoniacului și se formează bicromat de sodiu.

Dintre celelalte metode de conversie citate în literatură, se menționează aceea în care se trece o cantitate de cromat de potasiu sau de sodiu pe o coloană cu schimbători de ioni (cationit), se obține acid cromic, care se fierbe cu o cantitate echivalentă de cromat, obținîndu-se bicromat [21].

Prin concentrarea unei soluții conținînd cromat și bicromat de sodiu, prima substanță care se separă în stare solidă este cromatul de sodiu, și soluția se îmbogățește în bicromat de sodiu. Aceasta poate constitui o metodă ajutătoare, care să ducă la mărirea randamentului de conversie fără adaos de reactivi.

În lucrare autorii și-au propus să studieze conversia cromatului de sodiu la bicromat de sodiu, utilizînd ca factor principal de conversie bioxidul de carbon, la temperatura și presiunea ambiantă. Deoarece conversia cu bioxid de carbon nu poate fi totală, au fost luate în considerare și alte procedee, cum sînt: concentrarea și separarea fracționată a celor doi componenți, precum și utilizarea schimbătorilor de ioni.

Partea experimentală

Pentru atacul soluției de cromat de sodiu cu bioxid de carbon, a fost folosit un barbotor vertical din sticlă, care să permită o amestecare cît mai bună a gazului cu soluția, la care au fost montate ca anexe regulatoare de presiune, debitmetre de gaz, manometre, robinete etc., care au permis menținerea unui regim constant de lucru (fig. 2).

Restul operațiilor au fost efectuate cu utilaje comune.

Au fost folosite următoarele substanțe:

— cromat de sodiu c.p. sau purificat și soluții brute de la dezagregarea cu apă a topiturii de minereu, precum și soluție filtrată și concentrată de la aceeași operație;

— bicromat de sodiu p.a., tehnic, obținut prin procedeul cu acid sulfuric și bicromat de sodiu purificat prin solvire, filtrare și concentrare;

— bioxid de carbon gaz butelie (98% CO_2);

— aer comprimat;

— apă distilată și apă potabilă;

— cationit CS 3;

— acid sulfuric c.p.

Pentru dozarea cromului total s-a utilizat metoda iodometrică (cf. STAS 3610-66) și metoda de titrare potențiometrică cu acid sulfuric și hidroxid de sodiu.

Pentru dozarea rapidă a gradului de conversie s-a folosit o metodă colorimetrică semicantitativă de comparație cu soluții-etalon cu conținuturi cunoscute de cromat și bicromat de sodiu.

Titrarea potențiometrică cu hidroxid de sodiu se poate utiliza numai în cazul în care nu este prezent bioxidul de carbon sau bicarbonatul de sodiu în soluție.

Pentru dozarea bicromatului de sodiu în prezența cromatului de sodiu și a bioxidului de carbon sau a bicarbonatului de sodiu a fost folosită metoda gravimetrică de precipitare sub formă de complex bicromat—tetrapiridino—nichel [22].

Pentru experimentări au fost folosite substanțele de puritate avansată și rezultatele au fost verificate pe soluțiile brute.

Rezultate și discuții

Principalul parametru al reacției de conversie este așa-numitul „grad de conversie" „R", raportul dintre cantitatea de cromat transformată în bicromat și cantitatea totală de crom din soluție.

Gradul de conversie depinde de concentrația inițială a soluției de cromat, de *p*H-ul soluției, temperatura de reacție, presiunea bioxidului de carbon și durata reacției.

Dintre acești factori, conform tematicii propuse, temperatura și presiunea au fost considerate constante. S-a lucrat la temperatura ambiantă (20—23°C) și la presiune normală.

Pentru a avea un termen de comparație s-a efectuat analiza unei mostre de bicromat de sodiu tehnic obținut prin procedeul cu acid sulfuric.

Analiza termogravimetrică a indicat, pînă la 110°C, o pierdere în greutate de 6,45% (teoretic 12,08%). Reiese că mostra analizată era probabil compusă dintr-un amestec de bicromat de sodiu anhidru și

dihidrat. Substanța uscată are un conținut mediu de 52% Cr_2O_3, cu un grad de conversie de 98%. Rezultă că, pe lîngă apa de cristalizare, substanța analizată mai conține și circa 4,5% impurități de altă natură, probabil sulfat de sodiu.

Prima serie de încercări a fost cea de determinare a variației *p*H-ului soluțiilor de cromat de sodiu, respectiv de bicromat de sodiu, în funcție de concentrație. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1. Se poate remarca slaba influență a concentrației asupra *p*H-ului în ambele cazuri.

S-a urmărit apoi variația *p*H-ului în funcție de durata barbotării cu bioxid de carbon a unei soluții de cromat de sodiu. Barbotarea a durat 15 ore. În timpul barbotării, s-a format o cantitate de bicarbonat de sodiu care a crescut cu timpul și, deci, în fapt, s-a măsurat *p*H-ul unei soluții cu suspensie de bicarbonat de sodiu, respectiv o soluție apropiată de cea care se formează în timpul procesului de conversie.

După primele ore de barbotare, cînd are loc o scădere relativ rapidă, *p*H-ul se stabilizează în jurul valorii 6,5.

Tabelul 1

VARIAȚIA *p*H-ULUI SOLUȚIILOR DE CROMAT DE SODIU ȘI DE BICROMAT DE SODIU ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE

Na_2CrO_4 (g Cr_2O_3/100 ml)	*p*H	$Na_2Cr_2O_7$ (g Cr_2O_3/100 ml)	*p*H
0,88	8,30	0,90	4,87
1,77	8,65	1,81	4,84
3,55	8,72	3,63	4,92
7,10	8,68	7,25	4,94
14,20	8,55	14,50	5,02
28,40	8,65	29,01	5,12

Trecîndu-se la stabilirea condițiilor necesare unei conversii cît mai avansate, s-a urmărit, în prima fază, variația gradului de conversie (*R*) în funcție de concentrația inițială a soluției de cromat de sodiu. În tabelul 2 sînt trecute cîteva rezultate obținute după o perioadă de barbotare de 4 h cu un debit de 240 l/h CO_2, în soluții de concentrații variabile.

Tabelul 2

VARIAȚIA GRADULUI DE CONVERSIE (*R*) ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI DE CROMAT DE SODIU

Na_2CrO_4 (g Cr_2O_3/l)	*R*, %
110,9	14,56
186,8	18,48
243,3	30,86
312,0	40,17

Creșterea concentrației soluției inițiale de cromat de sodiu pînă aproape de limita de saturare duce la creșterea sensibilă a gradului de conversie.

Încercări de variere, respectiv de creștere limitată a presiunii pînă la 200 mm Hg peste cea normală nu au dus la creșteri semnificative ale gradului de conversie.

Debitul bioxidului de carbon poate juca un rol important în mărirea gradului de conversie. Instalația cu care s-a lucrat nu a permis debite mai mari de 4 l/min CO_2. În tabelul 3 sînt trecute date referitoare la variația gradului de conversie în funcție de debit. S-a stabilit că debite inferioare la 2 l/min nu sînt eficiente.

Tabelul 3

VARIAȚIA GRADULUI DE CONVERSIE CU DEBITUL DE CO_2

Debit CO_2, l/min	Conc. sol., g Cr_2O_3/l	*R*, %
2	265,8	18,20
3	265,8	29,76
4	265,8	34,58

Influența debitului poate fi pusă pe seama măririi agitației prin barbotare, respectiv o mai bună amestecare, care suplinește lipsa presiunii și este dependentă în foarte mare măsură de forma reactorului în care are loc reacția de conversie.

Durata barbotării este un factor asupra căruia se poate acționa în limite foarte largi.

Încercări preliminare, cu debit mediu de gaz, fără să se țină seamă că în timpul barbotării se produce și o concentrare avansată a soluției, au arătat că după 100 ore de barbotare randamentul de conversie este de 90%. Duratele practic acceptabile sînt, însă, mult mai scurte.

A fost urmărită sistematic variația gradului de conversie în funcție de timp pe soluții de cromat de sodiu cu concentrații variind între 270 și 300 g/l Cr_2O_3, cu debite de bioxid de carbon de 3,5—4 l/min, la presiuni între 0 și 200 mm Hg. Curba din figura 3 redă variația gradului de conversie în funcție de timp. În condițiile în care concentrația, debitul și presiunea au variat între limitele arătate, după 8 ore de barbotare se ajunge la o conversie de 50±3%. Prelungirea duratei de barbotare la 16 ore nu a dus decît la o creștere de 5—6%. Deci, o durată de barbotare mai mare de 8 ore apare a fi ineficientă din punct de vedere economic.

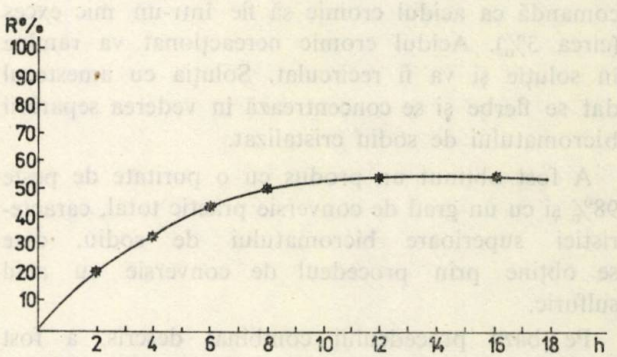


Fig. 3. Variația gradului de conversie a cromatului de sodiu în bicromat de sodiu în funcție de durata de barbotare a bioxidului de carbon.

Deoarece ar fi util să se poată folosi în acest proces gazele de la cuptoarele de var cu circa 30—40% CO_2, s-a urmărit și influența pe care ar putea să o aibă diluarea bioxidului de carbon cu aer.

La un amestec volumetric cu circa 33% CO_2, conversia a fost de 5—6%, la un amestec cu 50% CO_2 de 8,5—10% și la amestecul cu 75% CO_2 de 20—22%. În toate cazurile, barbotarea a durat 4 ore. Se constată că gradul de conversie crește progresiv cu concentrația bioxidului de carbon, dar că, practic, gazele de la cuptoarele de var nu vor putea fi utilizate direct în acest proces. Vor fi necesare îmbogățirea în CO_2 și, eventual, folosirea unei presiuni mai ridicate la barbotare.

Ca o concluzie se evidențiază faptul că o conversie directă și totală cu bioxid de carbon, chiar și la concentrații de 98% CO_2, nu este posibilă.

Pentru a realiza o conversie totală s-a încercat utilizarea unor procedee complementare.

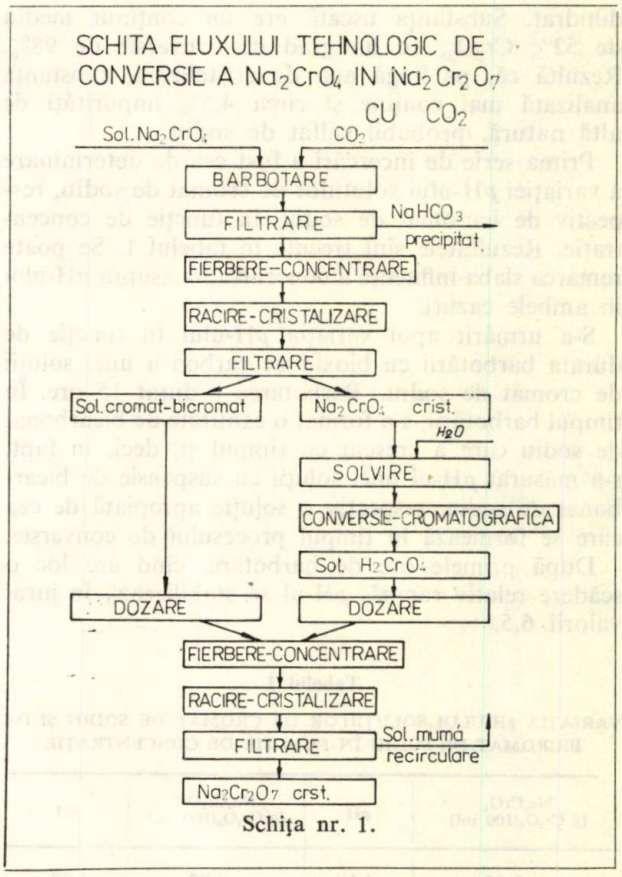
În primul rînd, s-a recurs la concentrarea soluției cu conținut de cromat și bicromat ($R = 50\%$). Pe baza diferenței de solubilitate, dacă se concentrează volumul la jumătate din volumul inițial, se va obține o soluție cu 500—540 g/l Cr_2O_3 și cu un grad de conversie $R = 65—70\%$. Îmbogățirea în bicromat are loc pe baza faptului că o parte din cromatul de sodiu (circa 60—100 g Cr_2O_3 echivalent) cristalizează și se separă prin filtrare. Concomitent, se separă și unele impurități insolubile. Soluția de cromat — bicromat cu $R = 65—70\%$ se stochează în vederea conversiei totale.

Ultima etapă de conversie a fost realizată cu ajutorul schimbătorilor de ioni [21]. Cromatul de sodiu separat în etapa precedentă a fost solvit în apă (circa 300 g/l Cr_2O_3) și trecut peste o coloană de cationit în forma H (Vionit CS 3). Rezultă o soluție de acid cromic (circa 150 g/l Cr_2O_3).

Pe baza unor dozaje cît mai exacte se determină gradul de conversie al soluției stocate și concentrația soluției de acid cromic și se calculează proporțiile stoichiometrice de amestecare a celor două soluții, în vederea obținerii bicromatului de sodiu. Se recomandă ca acidul cromic să fie într-un mic exces (circa 3%). Acidul cromic nereacționat va rămîne în soluție și va fi recirculat. Soluția cu amestecul dat se fierbe și se concentrează în vederea separării bicromatului de sodiu cristalizat.

A fost obținut un produs cu o puritate de peste 98% și cu un grad de conversie practic total, caracteristici superioare bicromatului de sodiu, care se obține prin procedeul de conversie cu acid sulfuric.

Pe baza procedeului combinat descris, a fost schițat un flux tehnologic nou de obținere a bicromatului de sodiu de calitate superioară folosind ca factor de conversie principal bioxidul de carbon. Procedeul (conform schiței nr. 1), a fost brevetat [23].



Schița nr. 1.

Concluzii

A fost efectuat un studiu asupra posibilităților de conversie a cromatului de sodiu în bicromat de sodiu cu bioxid de carbon.

S-a lucrat în diferite condiții de concentrație, durată, debit de gaz etc., precizîndu-se că nu este posibilă o conversie totală dacă se lucrează în condițiile date.

Pentru a se obține o conversie totală a fost pus la punct un procedeu combinat constînd din conversia parțială cu bioxid de carbon, concentrarea și cristalizarea fracționată a cromatului de sodiu, obținerea de acid cromic pe cale cromatografică, combinarea sa cu soluția de cromat-bicromat și separarea prin concentrare și cristalizare a bicromatului de sodiu.

Bibliografie

1. PONTIUS, J. Brevet RDG 21589, 1882.
2. JUSHKEVICH, N. F., KAZANKIN, V. A., SOKIN, I. N. J. Him. Prom. 3, 1926, p. 1 119.
3. JUSHKEVICH, N. F., SOKIN, I. N., J. Prikl. Him. 4, 1927, p. 204.
4. HELPER, L. G., J. Am. Chem. Soc. 80, 1958, p. 6 181.
5. YUKIYOSHI SARAKI Acta Chem. Scand. 16, 1962, p. 719.
6. AVERBUCH, T. D., Him. Prom. 11, 1946, p. 13.
7. * * * Brevet R.D.G. 355 851, 1918.
8. * * * Brevet Elveția 90296, 1922.
9. * * * Brevet Elveția 97211, 1925.
10. JUSHKEVICH, N. F., LEVIN, M., J. Prikl. Him. 2, 1925, p. 329.
11. Idem J. Prikl. Him. 2, 1926, p. 951.
12. Idem J. Prikl. Him. 3, 1926, p. 1 119.
13. JUSHKEVICH, N. F. Brevet U.R.S.S. 12227, 1927.
14. NEUMANN, B. EXSSNER, C. Z. Anorg. Chem. 143, 1930, p. 440.
15. * * * Brevet R.D.G. 643 261, 1932.
16. * * * Brevet Franța 750468, 1933.
17. * * * Brevet SUA 2931704 — 05.04.1960, C.A. 1960 (54) 17819 f.
18. * * * Brevet R.F.G. 122502, 1962.
19. BOHR, C. Wied. Ann. Phys. nr. 3, 68, 1899, p. 503.
20. GEFFEKEN, G. Z. Phys. Chem. 49, 1904, p. 279.
21. XANTHAKIS, K. Brevet R.F.G. 1241425, 1967.
22. DICK, J. Stud. și cerc. chim. Timișoara 5, 1958, p. 33.
23. MACAROVICI, D., POLVEREJAN, D., HEGEDUS, Z. Brevet R.S.R. 73003, 1977.

Intrat în redacție: 12.I.1983

SAVEL MATACHE
DUMITRU CORDUNEANU

Termolabilitatea substanțelor.

III. Evaluarea erorii relative la determinarea indicelui de termolabilitate

C.Z. 541.12

Lucrarea prezintă baza teoretică de evaluare a erorilor relative în calculul indicelui de termolabilitate. Prin perturbarea unor parametri ce influențează mărimile de ieșire, se studiază influența acestora în cazul a două substanțe investigate: trimetilolpropanul și ε-caprolactama. În urma examinării matricelor de sensibilitate, se trag concluzii cu privire la influența abaterilor parametrilor perturbatori.

The theoretical basis of relative error estimation in the heat sensitivity index computation is discussed. By disturbing the parameters affecting the output values, the effect of these in the case of the following two investigated substances is studied: trimethylol propane and ε-caprolactam. Following the examination of the sensitivity matrix, the conclusions regarding the influence of the disturbing parameter spreads are drawn.

Работа выявляет теоретическую основу оценки относительных ошибок при расчёте указателя термонеустойчивости. Отклонением иных параметров влияющих на выпускные числа исследуется их влияние в случае изработки двух веществ: триметилол — пропан и ε-капролактам. В следствии рассмотра матриц хорошей чувствительности принимается во внимание вывод о влянии отклонений нарушительных счётов.

Fundamentarea teoriei formulate de Borchardt și Daniels pentru interpretarea cantitativă a curbelor de analiză termică diferențială [1] și a celei prezentate de Matache în [2—4] este legată de demonstrarea matematică a proporționalității ariei delimitate de curba diferenței de temperatură dintre proba investigată și proba-etalon și linia de zero, cu energia degajată sau absorbită în urma desfășurării unor procese exoterme sau endoterme ce apar diferențiat în cele două reactoare.

La aplicarea teoriei, așa cum s-a mai arătat, s-au aplicat un număr de ipoteze simplificatoare care limitează precizia științifică a valorilor determinate.

În afară de aceasta, aplicarea modelului matematic presupune, pe lîngă efectuarea măsurătorilor pe derivatograf și prelucrarea rezultatelor furnizate de aceasta, cunoașterea precisă a unor proprietăți ale substanței investigate și legea de variație a acestora cu temperatura, cum ar fi:

— căldura specifică, $Cp\ (T)$:
— entalpia de evaporare, $\Delta H_v\ (\tau)$;
— greutatea specifică $\gamma(\tau)$;
— volumul specific $v(\tau)$;

Mărimea erorii care poate apare la determinarea parametrilor cinetici este determinată de abaterea care apare la măsurătorile efectuate pe derivatograf:

— diferența de temperatură, ΔT;
— factorul de scală, K;
— pierderea de masă, de pe derivatogramă, Δm.

Dacă diferența de masă, Δm și diferența de temperatură se pot citi cu precizia indicată pe derivatogramă, în schimb celelalte mărimi și legile de variație a acestora cu temperatura trebuie determinate experimental sau evaluate prin formule empirice sau semiempirice. Autorii și-au propus să evalueze influența variației abaterii de la valoarea corectă a fiecăruia din parametrii menționați, asupra rezultatelor obținute la aplicarea modelului matematic elaborat în [1] și aplicat în [2] și [3] precum și abaterile maxime admise.

Pentru aceasta, se consideră modelul matematic ca un model statistic, compus din funcții de variabile aleatoare, unde se iau ca mărimi de intrare în „cutia neagră" (black-box) următoarele: tempera-

Dr. ing. SAVEL MATACHE și ing. DUMITRU CORDUNEANU, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvinești.

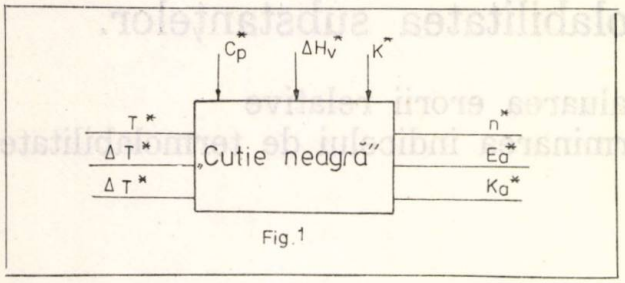


Fig. 1

tura în reactor, T, diferența de temperatură dintre proba investigată și cea martor, ΔT și diferența de masă, Δm, iar ca factori perturbatori se consideră valorile abaterilor mărimilor:

— căldura specifică a probei investigate, Cp;
— căldura latentă de evaporare, ΔH_{ev};
— factorul de scală a derivatogramei, k.

Mărimile de ieșire vor fi:
— ordinul de reacție, n;
— energia de activare, Ea;
— factorul preexponențial, ko (fig. 1).

Dacă se notează cu indice n valorile normale pentru care abaterile parametrilor sînt 0, (T_n, ΔT_n, Δm_n, Cp_n, ΔHv_n, k_n, n_n, Ea_n, k_{on}), atunci valorile normate ale acestor mărimi în unitățile relative vor fi notate cu (*).
(T^*, ΔT^*, Δm^*, Cp^*, ΔHv^*, k^*, n^*, Ea^*, ko^*) și vor fi legate de primele prin relațiile:

$$M^* = \frac{M}{M_n} \cdot 100 \qquad (1)$$

unde M reprezintă oricare din mărimile menționate.

Modelul matematic general este dat de ecuațiile:

$$\begin{aligned} n^* &= f_1(T^*, \Delta T^*, \Delta m^*, Cp^*, \Delta Hv^*, k^*) \\ Ea^* &= f_2(T^*, \Delta T^*, \Delta m^*, Cp^*, \Delta Hv^*, k^*) \\ ko^* &= f_2(T^*, \Delta T^*, \Delta m^*, Cp^*, \Delta Hv^*, k^*) \\ F(n^*, Ea^*, ko^*) &= 0 \end{aligned} \qquad (2)$$

unde f_1, f_2, f_3 sînt funcții reale, iar F este o funcție implicită ce leagă mărimile de ieșire prin ecuația cinetică respectivă.

Dacă unul dintre parametrii perturbatori, de exemplu căldura specifică va fi modificată de la valoarea normală cu δCp^*, atunci mărimile de ieșire vor fi δn^*, δEa^*, δko^*. Pentru funcții, f_1, f_2, f_3 continue și derivabile, expresiile (2) se pot dezvolta în serii Taylor obținîndu-se o liniarizare:

$$\begin{aligned} n^* &= \frac{\partial f_1}{\partial Cn^*}\delta Cp^* + \frac{\partial f_1}{\partial Hv^*}\partial \Delta Hv^* + \frac{\partial f_1}{\partial k^*}\delta k^* \\ Ea^* &= \frac{\partial f_2}{\partial Cp^*}\delta Cp^* + \frac{\partial f_2}{\partial \Delta Hv^*}\delta \Delta Hv^* + \frac{\partial f_2}{\partial k^*}\delta k^* \\ Ko^* &= \frac{\partial f_3}{\partial Cp^*}\delta Cp^* + \frac{\partial f_3}{\partial Hv^*}\delta \Delta Hv^* + \frac{\partial f_3}{\partial k^*}\delta k^* \end{aligned} \qquad (3)$$

Notîndu-se cu X_e matricea de ieșire și p matricea perturbatoare, ecuațiile (3) devin:

$$\delta X_e = \sigma \cdot p \qquad (4)$$

$$\text{unde: } \sigma = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial Cp^*} & \frac{\partial f_1}{\partial \Delta Hv^*} & \frac{\partial f_1}{\partial K^*} \\ \frac{\partial f_2}{\partial Cp^*} & \frac{\partial f_2}{\partial \Delta Hv^*} & \frac{\partial f_2}{\partial K^*} \\ \frac{\partial f_3}{\partial Cp^*} & \frac{\partial f_3}{\partial \Delta Hv^*} & \frac{\partial f_3}{\partial K^*} \end{bmatrix} \qquad (5)$$

reprezintă variația mărimilor de ieșire în raport cu mărimile perturbatoare și se va numi matricea de sensibilitate.

Matricea de sensibilitate este esențială în interpretarea influenței unui factor perturbator asupra mărimilor de ieșire.

În acest caz, s-au introdus abateri pentru factorii perturbatori în limitele $-100-\pm 100\%$ față de valoarea corectă și de fiecare dată s-a întocmit matricea de sensibilitate, pentru două substanțe investigate: trimetilolpropanul și ε-caprolactama.

Astfel s-au modificat în limitele 0,1—2 din valoarea nominală fiecare din parametri, ceilalți menținîndu-se constanți și în fiecare caz s-au determinat influența perturbației asupra mărimilor de ieșire Xe, executîndu-se în total 50 de rulări pentru aceeași substanță (tabelul 1 și tabelul 2).

Urmărind tabelele 1 și 2 și întocmind pentru fiecare perturbație matricea de sensibilitate, mai ales pentru cazurile cu variații mici a parametrilor perturbatori, cînd prin liniarizare cu serii Taylor se introduc erori mici, se pot trage următoarele concluzii:

I. Mărimile de intrare influențează parametrii cinetici în următoarea ordine:

1 — diferența de temperatură, ΔT;
2 — căldura specifică, Cp;
3 — pierderea de masă, Δm;
4 — factorul de scală, k;
5 — entalpia de evaporare, ΔHv.

Parametrii de la punctul 1 și 2 au influența cea mai puternică.

II. Diferența de temperatură, ΔT, influențează cel mai puternic parametrii cinetici. Se poate citi cu precizie pe derivatogramă dacă s-a stabilit corect linia de bază.

III. Deși căldura specifică are o influență puternică asupra rezultatelor finale, influența abaterilor acesteia este diminuată datorită faptului că, spre deosebire de metoda Borchardt-Daniels nemodificată, modelul propus ține seama de diferența de căldură specifică între probă și substanța de referință.

Aceasta permite să se afirme că prin rafinarea modelului Borchardt-Daniels, s-a eliminat o sursă importantă de erori.

Este important de subliniat faptul că datorită influenței mari pe care o are căldura specifică, rezultă că datele utilizate pentru acest parametru trebuie să fie determinate cu o precizie mare. Este recomandabil să se evite pe cît posibil metodele predictive de calcul.

Tabelul 1

INFLUENȚA ABATERILOR DE LA VALOAREA REALĂ, A MĂRIMILOR DE INTRARE, ÎN MODELUL BORCHARDT-DANIELS ÎMBUNĂTĂȚIT, ASUPRA PRECIZIEI DE DETERMINARE A PARAMETRILOR CINETICI AI REACȚIEI DE AUTODEGRADARE TERMICĂ A TRIMETILOLPROPANULUI.

Factorul de amplificare a valorii reale (mărimea abaterii mărimii de intrare)	Mărimea perturbatoare sau de execuție	Valoarea absolută a erorii maxime pentru:		
		energia de activare, %	factorul preexponențial, %	ordinul de reacție, %
0	1	2	3	4
0,1	factorul de scală	413	19	506
	căldura specifică	41	711	65
	entalpia de evaporare	14	8	6
	diferența de masă	96	30	548
0,2	diferența de temperatură	831	314	52
0,3	factorul de scală	329	15	393
	căldura specifică	32	553	48
	entalpia de evaporare	11	6	3
	diferența de masă	78	23	442
0,4	diferența de temperatură	612	241	37
0,5	factor de scală	231	9	276
	căldura specifică	19	411	38
	entalpia de evaporare	8	5	4
	diferența de masă	60	17	305
0,6	diferența de temperatură	356	174	19
0,7	factor de scală	137	6	165
	căldura specifică	11	228	22
	entalpia de evaporare	4	2	2
	diferența de masă	32	10	178
0,8	diferența de temperatură	118	92	6
0,9	factorul de scală	46	2	52
	căldura specifică	4	82	8
	entalpia de evaporare	1	0	1
	diferența de masă			
1,1	factorul de scală	14	1	6
	căldura specifică	46	185	1
	entalpia de evaporare	9	5	2
	diferența de masă	14	63	8
1,2	diferența de temperatură	5	14	23
1,3	factorul de scală	33	2	10
	căldura specifică	139	87	5
	entalpia de evaporare	38	21	3
	diferența de masă	2	190	19
1,4	diferența de temperatură	22	28	52
1,5	factorul de scală	52	4	14
	căldura specifică	232	138	10
	entalpia de evaporare	61	33	6
	diferența de masă	311	38	52
1,6	diferența de temperatură	40	47	119
1,7	factorul de scală	77	6	16
	căldura specifică	325	198	14
	entalpia de evaporare	101	41	8
	diferența de masă	433	52	33
1,8	diferența de temperatură	48	70	172
1,9	factorul de scală	101	6	19
	căldura specifică	418	293	16
	entalpia de evaporare	115	63	11
	diferența de masă	562	72	62
2,0	diferența de temperatură	62	85	214
2,1	factorul de scală	121	8	23
	căldura specifică	512	314	19
	diferența de masă	698	88	76

IV. Erorile introduse de abaterile celorlalți parametri sînt mai mici. Ele sînt neglijabile chiar la abateri pînă la 15%.

Concluzii

Din datele prelucrate se poate trage concluzia că parametrul cu influența cea mai mare, ΔT, se poate citi cu suficientă precizie pe curba ATD. ΔT este mărimea principală în modelul matematic considerat. Abaterile de la valoarea corectă a căldurii specifice a substanței termolabile investigate introduc erori importante. Abaterea maximă în acest caz nu trebuie să depășească 10%. Abaterile pentru entalpia de evaporare și factorul de scală au influențe neglijabile.

Notații și unități de măsură:

Cp — căldura specifică, J/kg. K

Ea — energia de activare, J

Tabelul 2

INFLUENȚA ABATERILOR DE LA VALOAREA REALĂ A MĂRIMILOR DE INTRARE, ÎN MODELUL BORCHARDT-DANIELS ÎMBUNĂTĂȚIT, ASUPRA PRECIZIEI DE DETERMINARE A PARAMETRILOR CINETICI AI REACȚIEI DE AUTODEGRADARE TERMICĂ A CAPROLACTAMEI.

Factorul de amplificare a valorii reale (Mărimea abaterii mărimii de intrare)	Mărimea preturbatoare sau de execuție	Valoarea absolută a erorii maxime pentru:		
		energia de activare,, %	factorul preexponențial, %	ordinul de reacție, %
0	1	2	3	4
0,1	factor de scală	88	61	1307
	căldura specifică	215	136	82
	entalpia de evaporare	45	86	15
	diferența de masă	112	61	2152
0,2	diferența de temperatură	432	32	632
0,3	factor de scală	62	42	987
	căldura specifică	142	98	59
	entalpia de evaporare	38	62	12
	diferența de masă	85	47	1673
0,4	diferența de temperatură	289	23	251
0,5	factor de scală	49	33	726
	căldura specifică	121	75	45
	entalpia de evaporare	44	42	8
	diferența de masă	62	34	986
0,6	diferența de temperatură	186	12	272
0,7	factor de scală	32	18	442
	căldura specifică	83	45	32
	entalpia de evaporare	26	25	5
	diferența de masă	31	22	724
0,8	diferența de temperatură	52	5	92
0,9	factor de scală	10	7	143
	căldura specifică	24	18	9
	entalpia de evaporare	11	9	2
	diferența de masă	11	6	240
1,1	factor de scală	9	5	61
	căldura specifică	125	104	21
	entalpia de evaporare	6	3	0
	diferența de masă	151	8	74
1,2	diferența de temperatură	357	95	223
1,3	factorul de scală	25	11	173
	căldura specifică	773	298	139
	entalpia de evaporare	8	10	2
	diferența de masă	488	22	223
1,4	diferența de temperatură	985	283	714
1,5	factorul de scală	42	28	291
	căldura specifică	1323	526	142
	entalpia de evaporare	6, 5	17	3
	diferența de masă	842	42	381
1,6	diferența de temperatură	1886	476	832
1,7	factorul de scală	55	33	388
	căldura specifică	1807	742	331
	entalpia de evaporare	9	18	5
	diferența de masă	1180	62	583
1,8	diferența de temperatură	2411	643	1514
1,9	factorul de scală	76	42	528
	căldura specifică	2632	985	423
	entalpia de evaporare	14	32	6
	diferența de masă	1522	71	665
2,0	diferența de temperatură	3216	857	2144
2,1	factorul de scală	93	53	640
	căldura specifică	2835	1142	512
	entalpia de evaporare	18	38	8
	diferența de masă	1852	87	813

ΔH_v — căldura latentă de evaporare, J/kg
K — factor de scală, J/m.s
K_0 — factor preexponențial, [—]
Δm — variația de masă, kg
n ordinul de reacție, [—]
p — matricea parametrilor perturbatori [—]
ΔT — diferența de temperatură, K
v — volumul specific, m^3/kg
X_e — matricea mărimilor de ieșire, [—]
γ — greutatea specifică, N/m^3
σ — matricea de sensibilitate
X_n — valoarea nominală a mărimii X
X^* — valoarea nominală a mărimii X
δx abaterea mărimii X de la valoarea nominală.

Bibliografie

1. BORCHARDT, J. N., DANIELS, F. J., J. Amer. Chem. Soc. 79, 1957, p. 41.
2. MATACHE, S., „Purificarea înaintată a substanțelor termolabile prin retificare, Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1982".
3. MATACHE, S., Rev. Chimie, 34, nr. 10, 1983, p. 899.
4. MATACHE, S., CORDUNEANU D., BORDEIANU A., Rev. Chim., 34, nr. 11, 1983, p. 1010.

Intrat în redacție: 15. IV. 1983

GHEORGHE MARIA
LIU CHING TAO
RAUL MIHAIL

Analiza modelelor cinetice disponibile și alegerea modelului adecvat pentru simularea comportării reactorului de hidrogenare a nitrobenzenului

C.Z.: 547.546 : 66.094.1

La studiul unui proces chimic se pot adapta modele cinetice cunoscute din literatură, chiar dacă acestea n-au fost deduse strict în condițiile de lucru prevăzute în studiu. În acest caz este necesar să se discearnă dintre modelele disponibile cel care se adaptează cel mai bine. Un indicator eficient cum este cel al mediei funcției de verosimilitate este utilizat pentru o mai bună selecționare a modelului cinetic adecvat.

In order to study a chemical process, kinetic literature available models can be adapted, even if they have not been obtained under the same investigated operating conditions. For this, it is necessary to discriminate between the considered models, and to choose the best one. An effective indicator as the expected likelihood function is used in order to obtain the best choice of the kinetic model.

При изучении какого-либо химического процесса можно адаптировать известные из литературы кинтетические модели, даже если эти модели не были выведены строго в условиях, предусматриваемых для данного процесса. В таком случае необходимо выбирать из имеющихся моделей ту, которая легче всего адаптируется. Предлагается применять при выборе наиболее подходящей модели такой эффективный показатель, каким является средняя функция вероятности.

Pentru proiectarea sau controlul optim al unui proces, alegerea modelului matematic adecvat este de cea mai mare importanță. Avînd la dispoziție mai multe modele matematice rivale se procedează la conducerea experimentelor în vederea identificării modelului care descrie cel mai bine procesul, concomitent cu identificarea parametrilor, de regulă printr-o procedură de optimizare.

În cazul unui proces chimic condus într-un reactor industrial este de maximă importanță alegerea modelului cinetic adecvat pentru descrierea procesului. În literatură există numeroase prezentări a modului de conducere a experimentelor într-un reactor experimental în vederea identificării parametrilor și discernerii între mai multe modele considerate [1—4].

Scopul acestei lucrări este acela de a examina modul în care pot fi analizate mai multe modele cinetice disponibile din surse de literatură pe baza datelor culese dintr-un microreactor experimental. Se urmărește determinarea tipului de model cinetic adecvat pentru datele experimentale disponibile și reidentificarea parametrilor cinetici cu un efort minim de calcul.

Ing. GHEORGHE MARIA, ICECHIM — București.
Ing. LIU CHING-TAO, Institutul de tehnologie chimică. Nanjing, R. P. Chineză.
Prof. dr. ing. RAUL MIHAIL, Institutul politehnic — București. Facultatea de utilaje și ingineria proceselor chimice.

Exemplificarea analizei de verosimilitate a modelelor cinetice în cazul procesului de hidrogenare a nitrobenzenului ajută la redarea mai explicită a metodei folosite.

Modele cinetice disponibile în literatură. Modelul matematic al reactorului

Hidrogenarea nitrobenzenului în fază gazoasă are loc pe un catalizator specific, metale depuse pe suport, la temperaturi variind între 200 și 370°C. Din date obținute de pe reactoare experimentale se propun în literatură mai multe modele cinetice, sintetizate în tabelul 1. Se observă că atît modelul propus, cît și parametrii cinetici depind de catalizatorul folosit, de tipul de reactor experimental utilizat, precum și de condițiile de lucru în reactor. Modelele 3 și 6 iau în considerație și efectul particulei de catalizator în sensul folosirii în model a coeficientului de difuziune sau a constantelor de echilibru de absorbție-desorbție. Dacă se calculează valorile vitezelor de reacție, în aceleași unități de măsură și în aceleași condiții de lucru, se obțin valori foarte diferite (tabelul 1, ultima coloană). Rezultatul acesta este explicabil dacă se ține seama de condițiile diferite pentru care a fost construit fiecare model.

Tabelul 1

MODELE CINETICE DISPONIBILE ÎN LITERATURĂ PENTRU HIDROGENAREA NITROBENZENULUI ÎN FAZĂ GAZOASĂ

Nr. model	Catalizator: compoziție	Catalizator: d_p, mm	Reactor experimental: tipul (material)	Reactor experimental: d_t, mm	Reactor experimental: L, m	$\frac{W}{F}$, $\frac{\text{gcat. h}}{\text{mol NB}}$	t, °C	M	Model cinetic	v_R^*, $\frac{\text{mol NB}}{\text{gcat. h}}$	Sursa bibliografică
1	Cu-Ni / suport		integral (sticlă)	32	0,317	0—250	275—350	3—5	$v_R = 4{,}104 \times 10^4 \cdot \exp\ (-8240/T) \cdot p_H^{1/2} \cdot p_{NB}^{1/2}$, mol NB · g cat^{-1} · h^{-1}	0,0030	[6]
2	Cu-activat / suport	5×6	țavă (oțel)	39	1,6	$F = 1{,}2-1{,}8$ mol/h	160—460	10—20	$v_R = 5{,}33 \times 10^6 \cdot \exp\ (-1740/T) \cdot p_{NB}^{0.745}$, mol NB · m^3 · h^{-1}	0,0172	[7]
3	Ni / suport	2,5—5	diferențial (sticlă)	30	0,7		150—370	20	$v_R = 6(1-\varepsilon)\, d_p^{-1} \sqrt{2kD_{ef}/(m+1)}\ c_{NB}^{(m+1)/2} \cdot c_H^{n/2}$, mol NB · gcat^{-1} · h^{-1}; $D_{ef} = 0{,}0121\ \sqrt{T/273}$, $m = 0{,}2$, $n = 0{,}6$; $k = 2{,}5 \times 10^8 \exp\ (-13000/R/T)$, h^{-1}	0,0067	[8]
4									$v_R = 5{,}79 \times 10^1 \cdot c_{NB}^{0.578} \exp\ (-2985/T)$, gNB · cm^{-3} · h^{-1}	0,0017	[9] [10]
5	Cu-Cr / suport		țeavă (sticlă)				204	6—18	$v_R = 0{,}475 \cdot p_{NB}^{1/2} \cdot p_H^{1/2}$, mol NB·gcat^{-1}h^{-1}	0,1100	[11]
6	Cu-Mg / suport		diferențial	18	0,5	0,027—0,03	175—220	33	$v_R = kp_H(1 + K_{NB}p_{NB} + K_{AP}p_A + Kwpw)^{-1}$, mol NB·g cat^{-1}·h^{-1}	0,1810	[12]

* calculat pentru: $M = 20$, $T = 548$ K, $p = 1{,}1$ atm, $\varepsilon = 0{,}45$, $d_p = 4$ mm, $\rho_c = 1400$ kg/m^3

Pentru descrierea comportării reactorului de hidrogenare a nitrobenzenului, se vor folosi în analiza ce urmează modelele 1, 2 şi 3, datorită formei lor diferite. Modelul 4 este analog modelului 2 dar nu se dispune de sursa completă de literatură; modelul 5 este analog modelului 1, dar parametrii cinetici sînt determinaţi pentru o singură temperatură; modelul 6 nu a fost utilizat datorită numărului mare de parametri, anume 8 dacă se ia în consideraţie şi variaţia cu temperatura, deci necesită un timp de calcul mai mare pentru identificare.

Modelul matematic al reactorului multitubular răcit cu o baie de săruri topite, pentru o analiză rapidă şi simplificată a procesului, este pseudoomogen. Principalele ecuaţii ale modelului descris în [13] sînt:

$$\frac{dx}{dt} = -v_R \tag{1}$$

$$F\bar{c}_p \frac{dT}{dL} = F_{NB,0}(-\Delta H_R)\frac{dx}{dL} - K_T(\pi d_t)(T - T_R) \tag{2}$$

Peretele reactorului experimental fiind de sticlă, pentru calculul coeficientului total de transfer termic de la stratul catalitic la baia de săruri topite a fost utilizată relaţia [17, 18]:

$$\frac{1}{K_T} = \frac{R}{4\lambda_{eff}} + \frac{1}{\alpha_{t,eff}} + \frac{\delta_t}{\lambda_t}\cdot\frac{R}{\bar{R}_t} + \frac{R}{\alpha_{ex}(R+\delta_t)} \tag{3}$$

În situaţia reactorului experimental analizat în Secţiunea 3, termenul cu importanţă mai mare în suma din membrul drept al relaţiei (3) este primul, pentru K_T obţinîndu-se o valoare de 300 kcal/(m².h.grd). La folosirea unui model cinetic sau altul, în ecuaţiile modelului reactorului (1) şi (2) se schimbă doar termenul v_R. Integrarea ecuaţiilor diferenţiale (1) şi (2) se efectuează numeric cu ajutorul procedurii Runge-Kutta de ordin 4.

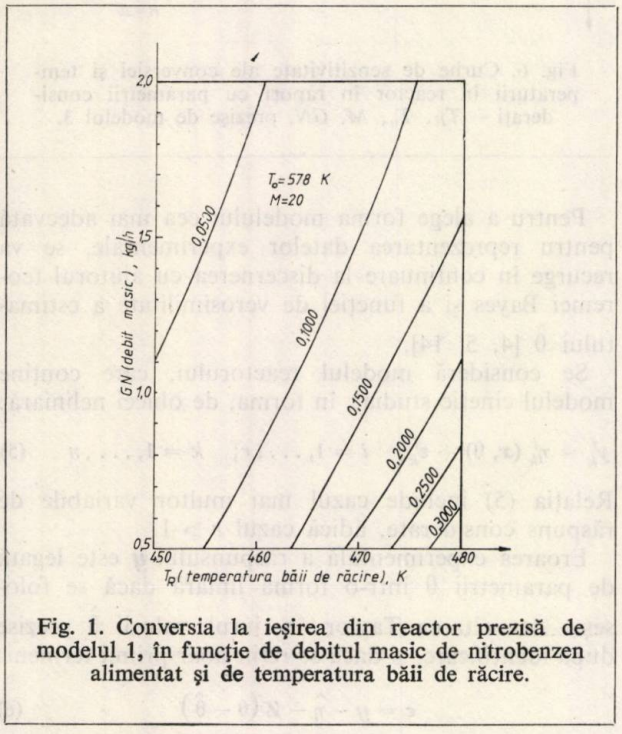


Fig. 1. Conversia la ieşirea din reactor prezisă de modelul 1, în funcţie de debitul masic de nitrobenzen alimentat şi de temperatura băii de răcire.

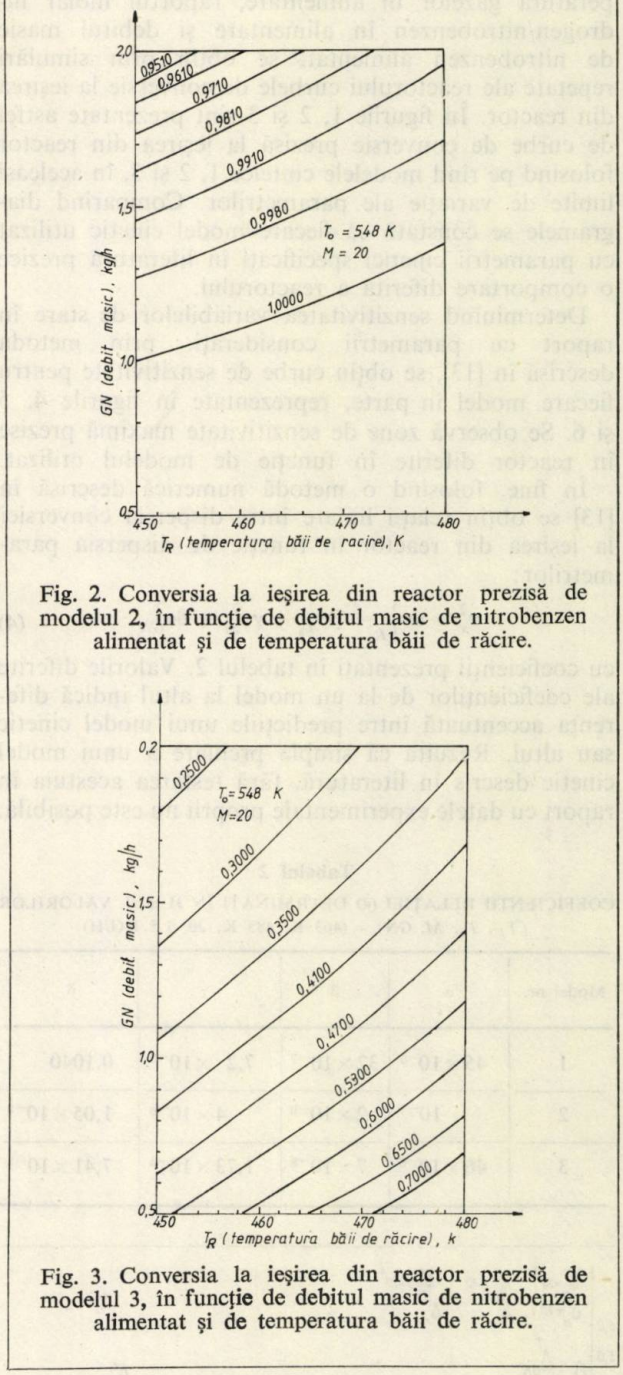


Fig. 2. Conversia la ieşirea din reactor prezisă de modelul 2, în funcţie de debitul masic de nitrobenzen alimentat şi de temperatura băii de răcire.

Fig. 3. Conversia la ieşirea din reactor prezisă de modelul 3, în funcţie de debitul masic de nitrobenzen alimentat şi de temperatura băii de răcire.

Analiza modelelor cinetice rivale şi reidentificarea parametrilor modelului cinetic adecvat

Înainte de a se trece la discernerea între modelele rivale folosind teorema Bayes şi funcţia de verosimilitate maximă, se va analiza modul în care modelele cinetice 1, 2 şi 3 descriu comportarea reactorului de hidrogenare a nitrobenzenului prin profilele de conversie şi temperatură în lungul reactorului. Aceste curbe pot reda şi comportarea reactorului în situaţii diferite de operare. Se va simula reactorul de oţel de diametru interior $d_t = 33$ mm şi lungime 3,5 m analizat în [13], utilizînd ca varibile de stare temperatura şi conversia în reactor. Variind principalii parametri consideraţi ai procesului, anume T_R, T_0,

M, GN, respectiv temperatura băii de răcire, temperatura gazelor în alimentare, raportul molar hidrogen/nitrobenzen în alimentare și debitul masic de nitrobenzen alimentat, se obțin prin simulări repetate ale reactorului curbele de conversie la ieșirea din reactor. În figurile 1, 2 și 3 sînt prezentate astfel de curbe de conversie prezisă la ieșirea din reactor folosind pe rînd modelele cinteice 1, 2 și 3, în aceleași limite de variație ale parametrilor. Comparînd diagramele se constată că fiecare model cinetic utilizat cu parametrii cinetici specificați în literatură prezice o comportare diferită a reactorului.

Determinînd senzitivitatea variabilelor de stare în raport cu parametrii considerați, prin metoda descrisă în [13], se obțin curbe de senzitivitate pentru fiecare model în parte, reprezentate în figurile 4, 5 și 6. Se observă zone de senzitivitate maximă prezise în reactor diferite în funcție de modelul utilizat.

În fine, folosind o metodă numerică descrisă în [13] se obțin relații liniare între dispersia conversiei la ieșirea din reactor în funcție de dispersia parametrilor:

$$\sigma_x^2 = \alpha\sigma_{T_R}^2 + \beta\sigma_{T_0}^2 + \gamma\sigma_M^2 + \delta\sigma_{GN}^2 \qquad (4)$$

cu coeficienții prezentați în tabelul 2. Valorile diferite ale coeficienților de la un model la altul indică diferența accentuată între predicțiile unui model cinetic sau altul. Rezultă că simpla preluare a unui model cinetic descris în literatură, fără testarea acestuia în raport cu datele experimentale proprii nu este posibilă.

Tabelul 2

COEFICIENȚII RELAȚIEI (4) DETRMINAȚI ÎN JURUL VALORILOR $(T_i, T_0, M, GN) = (463\ K, 485\ K, 20, 1.5\ KG/H)$

Model nr.	α	β	γ	δ
1	45×10^{-5}	32×10^{-7}	$7{,}2\times10^{-3}$	0,1040
2	10^{-7}	2×10^{-9}	4×10^{-6}	$1{,}05\times10^{-3}$
3	46×10^{-6}	7×10^{-8}	$1{,}73\times10^{-4}$	$7{,}41\times10^{-2}$

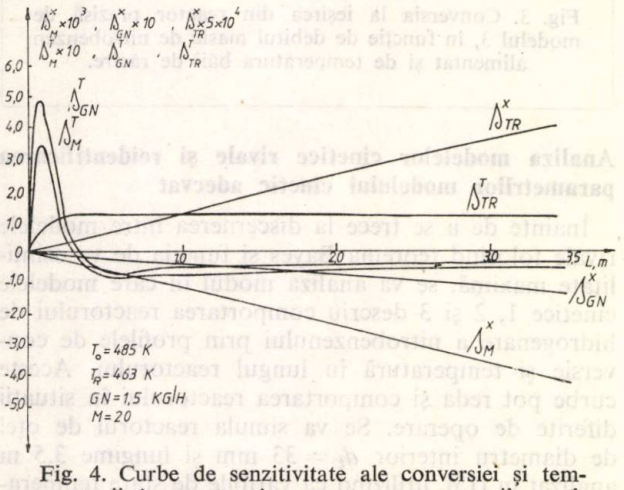


Fig. 4. Curbe de senzitivitate ale conversiei și temperaturii în reactor în raport cu parametrii considerați — T_R, T_0, M, GN, prezise de modelul 1.

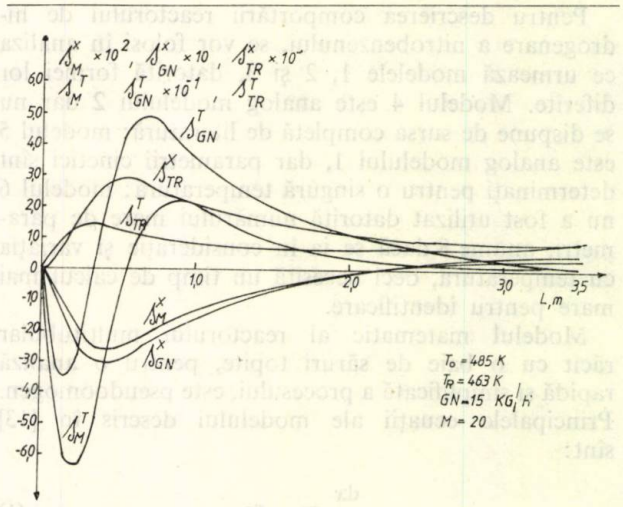


Fig. 5. Curbe de senzitivitate ale conversiei și temperaturii în reactor în raport cu parametrii considerați — T_R, T_0, M, GN, prezise de modelul 2.

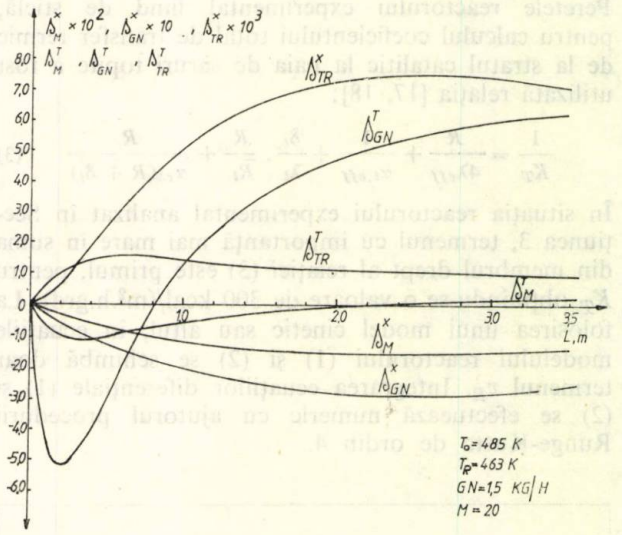


Fig. 6. Curbe de senzitivitate ale conversiei și temperaturii în reactor în raport cu parametrii considerați — T_R, T_0, M, GN, prezise de modelul 3.

Pentru a alege forma modelului cea mai adecvată pentru reprezentarea datelor experimentale, se va recurge în continuare la discernerea cu ajutorul teoremei Bayes și a funcției de verosimilitate a estimatului $\hat{\theta}$ [4, 5, 14].

Se consideră modelul reactorului, care conține modelul cinetic studiat, în forma, de obicei neliniară:

$$y_k^i = \eta_k^i(\boldsymbol{x}, \theta) + \varepsilon_k^i, \quad i = 1, \ldots, r; \quad k = 1, \ldots, n \qquad (5)$$

Relația (5) include cazul mai multor variabile de răspuns considerate, adică cazul $r > 1$.

Eroarea experimentală a răspunsului $\boldsymbol{y}$ este legată de parametrii θ într-o formă liniară dacă se folosește dezvoltarea Taylor în jurul valorii $\hat{\theta}$ prezise după identificare, și dacă se reține doar primii termeni:

$$\varepsilon = \boldsymbol{y} - \hat{\eta} - \boldsymbol{Z}(\theta - \hat{\theta}) \qquad (6)$$

în care matricea Z reprezintă derivatele răspunsului în raport cu parametrii, evaluate pentru valoarea $\hat{\theta}$:

$$\boldsymbol{Z}_k = \left\{\frac{\partial \eta_k^i}{\partial \theta_l}\right\}_{\hat{\theta}} \quad i = 1, \ldots, r; \quad k = 1, \ldots, n; \quad l = 1, \ldots, p$$

Dacă se consideră eroarea experimentală normal distribuită cu medie zero și matrice de varianță-covarianță cunoscută $\boldsymbol{V}$, iar răspunsurile normal distribuite și statistic independente, atunci funcția de verosimilitate totală a răspunsului sistemului este [15]:

$$L(\theta/\boldsymbol{V}, \boldsymbol{y}) = \frac{|\boldsymbol{V}|^{-1/2}}{(2\pi)^{r/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\boldsymbol{y} - \hat{\eta})^T \boldsymbol{V}^{-1}(\boldsymbol{y} - \hat{\eta})\right) \quad (7)$$

Pentru discernerea între mai multe modele rivale se folosește însă un indicator mai sensibil, care ia în considerație și calitatea estimatului, anume media funcției de verosimilitate maximă în raport cu valoarea adevărată a parametrilor, θ [15]:

$$E\left(L\left(\theta - \hat{\theta}/\boldsymbol{V}, \boldsymbol{y}\right)\right) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \ldots$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} L\left(\theta - \hat{\theta}/\boldsymbol{V}, \boldsymbol{y}\right) p\left(\theta - \hat{\theta}\right) d\left(\theta_1 - \hat{\theta}_1\right) d\left(\theta_2 - \hat{\theta}_2\right) \cdot$$

$$\cdot d\left(\theta_3 - \hat{\theta}_3\right) \ldots\ldots d\left(\theta_p - \hat{\theta}_p\right) \quad (8)$$

în care:

$$L\left(\theta - \hat{\theta}/\boldsymbol{V}, \boldsymbol{y}\right) =$$

$$= \frac{|\boldsymbol{V}|^{-1/2}}{(2\pi)^{r/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\boldsymbol{Y} - \boldsymbol{Z}\left(\theta - \hat{\theta}\right)\right)^T \boldsymbol{V}^{-1} \cdot\right.$$

$$\left.\cdot\left(\boldsymbol{Y} - \boldsymbol{Z}\left(\theta - \hat{\theta}\right)\right)\right) \quad (9)$$

unde s-a notat:

$$\boldsymbol{Y} = \boldsymbol{y} - \hat{\eta} = \left\{y_k^i\right\} - \left\{\hat{\eta}_k^i\right\}, \quad i = 1, \ldots, r; \; k = 1, \ldots, n \quad (10)$$

După transformări [15], se obține media funcției de verosimilitate maximă în forma:

$$E_k\left(L\left(\theta - \hat{\theta}/\boldsymbol{V}, \boldsymbol{y}\right)\right) =$$

$$= \frac{|\boldsymbol{M}|^{1/2}}{|\boldsymbol{V}|^{1/2}\left|\boldsymbol{M} + \boldsymbol{Z}_k^T \boldsymbol{V}^{-1} \boldsymbol{Z}_k\right|^{1/2} (2\pi)^{r/2}} \cdot$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \boldsymbol{Y}_k^T \boldsymbol{V}^{-1} \boldsymbol{Y}_k\right), \quad k = 1, \ldots, n \quad (11)$$

în care:

$$\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r} (\sigma^2)^{ij} (\boldsymbol{X}^i)^T \boldsymbol{X}^j =$$

$$= \sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r} (\sigma^2)^{ij} \left\{\frac{\partial \eta_k^i}{\partial \theta_l}\right\}_{\hat{\theta}}^T \left\{\frac{\partial \eta_k^j}{\partial \theta_l}\right\}_{\hat{\theta}}$$

$$k = 1, \ldots, n; \; l = 1, \ldots, p \quad (12)$$

iar $(\sigma^2)^{ij}$ sînt elementele matricei $\boldsymbol{V}^{-1}$:

$$\boldsymbol{V}^{-1} = \left\{(\sigma^2)^{ij}\right\} = \left\{\sigma_{ij}^2\right\}^{-1}, \quad i, j = 1, \ldots, r$$

Revenind la exemplul prezentat, se aleg drept variabile de răspuns măsurate experimental x_e, T_e, respectiv conversia și temperatura la ieșirea din reactor și drept parametri ai modelului k_0,E, respectiv parametrii Arrhenius ai constantei de viteză. Se propune alegerea modelului celui mai adecvat dintre modelele disponibile în literatură [1—3]. Pentru aceasta se presupune că se dispune de date experimentale culese de pe un reactor experimental de sticlă [6] și prezentate în tabelul 3. Aceste date acoperă un larg domeniu experimental, în plus pentru a exemplifica și situația mai multor răspunsuri ale procesului, s-a completat tabelul cu valorile experimentale ale temperaturii la ieșirea din reactor. Efectuînd replicate ale determinărilor experimentale autorii presupun că se obține dispersia conversiei și temperaturii la ieșire indicate în tabelul 3.

Tabelul 3

DATE OBȚINUTE DIN REACTORUL EXPERIMENTAL [6]

Experiența nr.	T_R, K	T_0, K	M	GN, kg/h	x_e	T_e,* K
1	548	550	5	0,0401	0,290	549
2	548	550	5	0,0228	0,505	549
3	548	550	5	0,0149	0,676	549
4	575	577	3	0,0234	0,782	576
5	575	577	3	0,0152	0,922	575
6	575	577	4	0,0146	0,950	575
7	575	577	5	0,0148	0,960	575
8	623	625	5	0,0657	0,860	625

$\sigma_{x_e}^2 = 0{,}0001$; $\sigma_{T_e}^2 = 4$

* valori obținute prin simulare (K_T = 300 kcal.m^{-2}. h^{-1}. grd^{-1}; d_t = = 0,032 m; L = 0,3 m)

Folosind parametrii cinetici specificați în literatură se calculează media funcției de verosimilitate maximă pentru fiecare experiență și pentru fiecare model (tabelul 4). Cum era de așteptat modelul 1 reprezintă cel mai bine datele experimentale. Derivatele necesare în calcul au fost obținute numeric în jurul valorii $\hat{\theta}$.

Se caută în continuare reajustarea parametrilor cinetici ai celor trei modele pentru a reproduce cît mai bine observațiile. Pentru aceasta se folosește procedura Powell de optimizare [16] și un criteriu derivat din relația (7):

$$\min \sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r} (\sigma^2)^{ij} \sum_{k=1}^{n} \left(y_k^i - \hat{y}_k^i\right)\left(y_k^j - \hat{y}_k^j\right) \quad (13)$$

Criteriul (11) nu a fost folosit, deși era mai sensibil, datorită necesității de a evalua la fiecare apelare a derivatelor numerice din expresia lui M, deci datorită timpului de calcul necesar, sensibil mai mare. Parametrii cinetici reidentificați sînt prezentați în tabelul 4.

Tabelul 4

MEDIA FUNCȚIEI DE VEROSIMILITATE MAXIMĂ CALCULATĂ ÎN PUNCTELE EXPERIMENTALE, FOLOSIND PARAMETRII CINETICI DIN LITERATURĂ ȘI PARAMETRII CINETICI REAJUSTAȚI PRIN OPTIMIZARE

Model nr.	Parametrii cinetici			$E(L(\theta - \hat{\theta}/V, y))$ Experiența numărul							
	k_0	E, cal/mol	sursa	1	2	3	4	5	6	7	8
1	$4{,}104\times10^{4}$, mol NB/g/h/at	16480	[6]	3,936	1,057	3,692	5,277	5,902	1,116	6,215	4,437
	$3{,}928\times10^{4}$, mol NB/g/h/at	16424	reidentificați prin optimizare	3,074	1,781	5,108	4,536	5,516	0,910	5,966	4,492
2	$5{,}33\times10^{6}$, mol NB/m³/h/at$^{0.74}$	3480	[7]	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0
	$6{,}588\times10^{9}$, mol NB/m³/h/at$^{0.74}$	16977	reidentificați prin optimizare	0,418	9×10^{-11}	10^{-11}	4×10^{-14}	2×10^{-7}	6,979	10^{-6}	4×10^{-18}
3	$2{,}5\times10^{8}$, 1/h	13090	[8]	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0	~0
	$8{,}496\times10^{13}$, 1/h	35825	reidentificați prin optimizare	2,458	7×10^{-7}	10^{-6}	0,358	2,120	6,612	0,102	5×10^{-8}

Folosind acești noi parametri cinetici s-au recalculat mediile funcțiilor de verosimilitate maximă. Se constată că modelul 1 reprezintă cel mai bine datele experimentale.

Concluzii

Selecționarea unui anumit model cinetic din cele propuse în literatură pentru reprezentarea datelor culese de pe un reactor experimental poate fi satisfăcătoare dacă se reajustează corespunzător parametrii cinetici. Folosirea unor forme de model cunoscute în locul multor altor forme care ar putea fi imaginate este justificată prin economia de timp de analiză și calcul realizată.

Selecționarea modelelor cinetice din cele prezentate în literatură pentru descrierea unui proces poate prezenta avantajul unei mai rapide reprezentări a datelor experimentale obținute dacă se reajustează corespunzător parametrii cinetici. Un indicator eficient cum este cel al mediei funcției de verosimilitate ajută la discernerea mai bună între mai multe modele rivale.

Notații

$\bar{c}_p$ — căldură specifică medie molară, (J.mol^{-1}·grd^{-1})
c — concentrație, mol·m^{-3}
d_p — diametru particulă, m
d_t — diametru interior țeavă reactor, m
D_{ef} — coeficient de difuziune efectiv prin granula de catalizator, cm^2·s^{-1}
$E, E(.)$ — energia de activare în expresia lui k (cal.mol^{-1}), sau speranța matematică (media)
F — debit molar, mol.h^{-1}
GN — debit gravimetric de nitrobenzen în alimentare, kg.h^{-1}
ΔH_R — căldura de reacție, J.mol^{-1}
K — constantă de echilibru
K_T — coeficientul total de transfer termic de la stratul catalitic la baia de răcire, J.m^{-2}·h^{-1}.grd^{-1}
k — constanta de viteză de reacție (unități specificate în fiecare caz)
k_0 — factor preexponențial în expresia lui k (în unitățile lui k)
L — lungime reactor,m
$L(\theta/V, y)$ — funcția de verosimilitate a parametrilor condiționată de matricea de varianță-covarianță a erorii experimentale și de răspunsul procesului
M — raport molar H/NB în alimentare, sau matrice (pxp) definită de relația (12)
n — număr de observații
p — număr de parametrii, sau probabilitate, sau presiune (atm)
R — raza interioară a țevii reactorului, m
r — număr de răspunsuri proces
t — timp de contact, kg cat.h.kmol NB^{-1}, sau temperatură, °C
T — temperatura, K
v_R — viteza de reacție, kmol NB.kg cat^{-1}.h^{-1}
V — matrice (rxr) de varianță-covarianță a răspunsurilor
x — conversia, sau variabilă independentă a procesului
X^i — matrice (nxp) de componente $\{\partial\eta_k^i/\partial\theta_l\}$
y — variabilă de răspuns a procesului
Y — matrice (rxn) de componente $\{y_k^i - \hat{\eta}_k^i\}$
W — cantitate de catalizator, g
Z_k — matrice (rxp) cu componentele $\{\partial\eta_k^i/\partial\theta_l\}$

Litere grecești

α — coeficient în relația (4)
α_{ex} — coeficient parțial de transfer termic de la peretele exterior al reactorului la baia de răcire, J.m^{-2}.h^{-1}.grd^{-1}
$\alpha_{t,\,eff}$ — coeficient parțial de transfer termic de la stratul catalitic la peretele interior al reactorului, J.m^{-2}.h^{-1}.grd^{-1}
β — coeficient în relația (4)

γ — coeficient în relaţia (4)
δ — grosime perete, m, sau coeficient în relaţia (4)
ε — fracţie de goluri strat catalitic, sau eroare experimentală a răspunsului procesului
η — valoare prezisă de model a răspunsului unui proces
θ — parametru model
λ_{eff} — conductivitatea termică radială efectivă a stratului catalitic, $J.m^{-1}.h^{-1}.grd^{-1}$
ρ_c — densitate catalizator, $kg.m^{-3}$
σ^2 — dispersia

Indici inferiori

A — anilină
e — valoare finală, la ieşirea din reactor
H — hidrogen
NB — nitrobenzen
o — valoare iniţială, la intrare reactor
R — caracteristic băii de răcire
t — referitor la ţeava reactorului

Indici superiori

$\bar{\cdot}$ — valoare medie
$\hat{\cdot}$ — valoare estimată
$\dot{T}$ — transpusa unei matrice, unui vector

Bibliografie

1. BOX, M. J., Technom. **12**, 1970, p. 219.
2. BOX, G. E. şi HILL, W. J., Technom. **9**, 1967, p. 57.
3. BOX, G. E., HUNTER, W. G., MAcGREGOR, J. F. şi ERJAVEC J., Technom. **15**, 1973, p. 33.
4. SAGE, A. P. şi MELSA, J. L., „System Identification", Academic Press, New York, 1971.
5. MIHAIL, R., „Introducere în strategia experimentării cu aplicaţii în tehnologia chimică", Ed. St. Enciclop., Buc., 1976.
6. RIHANI, D. M., NARAYANAN, T. K. şi DORAISWAMY, L. K., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **47**, 1965, p. 403.
7. CERNY, J., PASEK, J. şi PEXIDR, V., Chem. Prumysl. **18**, 1968, p. 371.
8. VILDOROVICI, F. L. şi POLORELOV, V. V., Kinetika i Kataliza **21**, 1980, p. 975.
9. WILSON, K. B., Trans. Inst. Chem. Engineers **24**, 1946, p. 77.
10. LUPUŞOR, G., MERICĂ, E. şi GOREA, C., „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici", **2**, Ed. Tehnică., Buc., 1981.
11. GHARDA, K. H. şi SLIEPCEVICH, L. M., Ind. Eng. Chem. **52**, 1960, p. 417.
12. ECHIGOYA, E., NAGAI, G. şi MORIKAWA, K., Bull. Japan Petrol. Inst. **13**, 1971, p. 84.
13. MIHAIL, R., MARIA, GH. şi LIU CHING TAO, Rev. Chim. **34**, nr. 8, 1983, p. 713.
14. TERTIŞCO, M. şi STOICA, P., „Identificarea şi estimarea parametrilor sistemelor", Ed. Acad., Buc., 1980.
15. PRASAD, K. B. S., şi RAO, M. S., Chem. Engng. Sci. **32**, 1977, p. 1 411.
16. POWELL, M. J., Comp. J. **7**, 1964 p. 155.
17. MIHĂILĂ, C., „Procese termodinamice în sisteme gaz–solid şi aplicarea lor în industrie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
18. FROMENT, G. F., Ind. Eng. Chem. **59**, 1967, p. 18.
19. BOTA, T., SĂRBU, L., TEUŞDEA, M., STOICA, T., OPREA, M., BÂDESCU, V. ŞI HERŞCOVICI, J., Rev. Chim. **32**, nr. 9, 1981, p. 853.
20. * * * Brevet R.S.R, 49135, 1967.
21. * * * Brevet R.S.R. 50538, 1967.

Intrat în redacţie: 6.IX.1983

recenzii

OGORODNIKOV, YU.Y. ŞI PONOMAREVA E.I.: „Elektrovîscelacivanie kalkogenidnych materialov" **Extracţia electrochimică a metalelor din calcogenuri**, Nauka, Alma-Ata, 1983, 176 pag.

Cartea este o monografie de bază a unui domeniu modern al industriei metalurgice extractive: extracţia hidrometalurgică, cu ajutorul curentului electric, a metalelor din minereuri de tip sulfuri, polisulfuri şi sulfuri polimetalice.

Primele două capitole sînt consacrate proprietăţilor fizico-chimice generale ale calcogenurilor şi calcogenilor (S, Se, Te). Pe lîngă proprietăţile termodinamice ale substanţelor menţionate şi mărimile termodinamice ale reacţiilor lor cu apa (tratate în funcţie de pH şi de potenţialul redox, în diagrame Pourbaix), se descriu şi proprietăţile structurale, cristalografice, electrice şi de transport. Sînt descrise, în amănunt, anumite proprietăţi, specifice grupurilor de substanţe tratate: formarea de polimeri şi de grade variabile de oxidare, existenţa unor poziţii neechivalente în reţea a unor atomi similari, prezenţa unor defecte de stoichiometrie, conductibilitatea cu caracter mixt ionic şi electronic, legătura chimică intermediară între tipurile electrovalent, metalic şi covalent. Sînt descrise, în detaliu, sulfurile, seleniurile şi telururile cele mai importante pentru tehnologie: Cu_2Y, Ag_2Y, CuY, ZnY, CdY, HgY, $Tl_2(I)Y_n$, PbY, As_2Y_3, As_2Y_5, Sb_2Y_3, Bi_2Y_3, MoY_2, MoY_3, WY_2, WY_3, ReY, ReY_2, ReY_7, In_2Y_3, cu Y = S, Se, Te. Capitolele trei şi patru descriu caracteristicile electrochimice ale calcogenurilor: proprietăţile electrozilor din calcogenuri sau calcogeni (cap. 3) şi cele ale suspensiilor acestora, în soluţii apoase contactate cu electrozi metalici — diferenţiind stratele compacte, stratele fluidizate şi suspensiile diluate — în capitolul patru. În capitolul trei se prezintă, în detaliu, electrozii compacţi din S, Se Te, CuS, Cu_2S, FeS_2, PbS, PbSe, PbTe, ZnTe. Pe lîngă dependenţa curbelor de polarizare I (E) de pH, de densitatea de curent şi de modul de preparare a electrozilor, se prezintă, de asemenea, mecanismul de formare a eterogenităţilor energetice pe suprafaţa calcogenurilor şi de obţinere a potenţialelor mixte. Interacţiunea suspensiilor de calcogenuri cu sistemul electrod (metalic) $\pm$ electrolit este şi mai complexă: curentul este transportat atît de către ioni, cît şi de particulele de sulfură ce se ciocnesc de electrod, sau între ele, iar stabilirea regimului staţionar necesită trecerea unei perioade de inducţie de ordinul minutelor sau al orelor, conductivitatea suspensiei depinzînd atît de granulaţia şi concentraţia suspensiei, cît şi de natura electrodului, a electrolitului şi a calcogenurii, într-un mod descris, şi parţial explicat, în capitolul patru.

Capitolul cinci, cel mai important şi cel mai extins, este consacrat macrocineticii electro-extracţiei calcogenurilor. După o alegere — justificată — a modelului cinetic de conversie cu înveliş difuzional rezistent, de dimensiuni variabile şi o clasificare a proceselor în dizolvări simple, sub acţiunea unui reactant dizolvat (proces prototrop) şi sub acţiunea unor reactanţi oxidanţi sau reducători, se dau numeroase exemple de procese, în care una sau alta dintre etape este determinantă de viteză: difuzia (în granulă, în stratul de produs insolubil de reacţie de pe granulă sau de pe electrod, în pelicula de lichid vecină cu granula), reacţia chimică cu sulfura, adsorbţia sau desorbţia, procesul de transfer de sarcină, degajarea gazului. Se introduc modele cantitative pentru cîteva cazuri importante de cinetică; reacţia superficială pe corpuri de diferite forme de arie variabilă, difuzia în peliculă în jurul unor astfel de corpuri, reacţia superficială reversibilă. Solubilizarea de tip redox sub efectul curentului electric este analizată pe larg, ca şi rolul jucat în acest proces de reacţia chimică şi de frînările difuzionale. Rolul gazelor — ca agenţi de agitare, reactanţi sau produşi — este descris, în amănunt, ca şi comportarea sistemelor ce conţin amestecuri de sulfuri.

Capitolul final tratează realizarea, în practică, a electroextracţiei, descriind schemele tehnologice cu diafragme sau fără, diferitele tipuri de agitare, efectuarea concomitentă, sau în etape separate, a extracţiei şi a procesului electrochimic, cu indicarea situaţiilor cînd este mai avantajoasă una sau alta dintre scheme şi cu indicaţii de trecere de la modelul de laborator la proiectarea instalaţiei industriale. Descrierea utilajelor şi a condiţiilor de rezistenţă la coroziune şi la abraziune este urmată de descrierea unor procese concrete de extracţie a Mo $\pm$ Re, a Pb, a Bi ş.a.m.d. Cartea prezentată este utilă specialiştilor români, dovedindu-se deosebit de actuală în contextul valorificării unor minereuri sărace sau complexe, cu economisire de reactivi şi de energie.

F. E. DANEŞ

VIRGIL PAMFIL

Calculul numărului de talere și al refluxului optim al coloanelor de distilare

C.Z.: 66.048.37

Ecuațiile Fenske-Underwood și corelația Gilliland modelată matematic printr-o formulă de calcul originală, au fost completate cu o funcție obiectiv, care reflectă costurile separării, formulîndu-se astfel o problemă de optimizare rezolvată printr-un algoritm implementat pe calculatorul Texas Instruments TI-59. Se obține concomitent localizarea talerului de alimentare și distribuția componenților în produsele distilării.

To Fenske-Underwood equations and Gilliland correlation, mathematically modelled by a new formula, an economic function allowing the optimum reflux selection was added. The optimisation algorithm implemented on a Texas Instruments TI-59 minicomputer, sets the feed tray and the composition of distillation products.

Уравнения Фенске-Ундервуда и корреляция Гиллилянда, моделированная в виде оригинальной формулы расчета были дополнены функцией объектив которая отражает расходы на разделение. Таким образом, сформулирована задача оптимизации, разрешимая с помощью алгоритма на калькуляторе Texas Instruments T 1—59. Одновременно удается локализировать тарелку подачи и распределение компонентов в продуктах дистилляции.

Se consideră un amestec multicomponent din care trebuie să se obțină prin distilare o fracțiune de vîrf „ușoară" și una de blaz „grea", definite prin cantitățile de component-cheie ușor și respectiv greu, recuperate din produsul de alimentare.

Unei astfel de separări, refluxului minim R_m îi corespunde un număr de talere infinit, iar numărului de talere minim N_m îi corespunde refluxul total.

În practică se folosesc un reflux $R > R_m$ și un număr de talere $N > N_m$, dar prezintă interes acea pereche de valori $R - N$ care asigură separarea dorită cu minimum de cheltuieli.

Rezolvarea completă a problemei mai impune determinarea poziției talerului de alimentare.

Modelul matematic

În tabelul 1 sînt arătate relațiile de calcul utilizate. Relația (1) servește la calculul volatilităților relative ale componenților (în cazul în care nu se cunosc) pornind de la temperaturile de fierbere ale componenților puri la presiunea atmosferică [4].

Relațiile (2) și (9) sînt ecuațiile Underwood pentru refluxul minim R_m. Din (2) se află valoarea parametrului θ prin încercări succesive, ca fiind cuprinsă între 1 și α_U, valoare care apoi este folosită în relația (9).

Ing. VIRGIL PAMFIL, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

Relația (5) este ecuația Fenske pentru numărul minim de talere N_m, care, aplicată pe cele două zone ale coloanei — cea de rectificare și cea de stripare — conduce la relațiile (3) și, respectiv, (4). Cu aceste două relații se află numărul minim de talere în fiecare zonă a coloanei, ceea ce permite localizarea talerului de alimentare cu relația (26).

Distribuția componenților x_i în distilat, care trebuie cunoscută înainte de aplicarea relației (9), se determină cu relațiile (6) și (7) ale lui Hengstebeck-Geddes [3,7]. Pentru distribuția componenților în produsul de blaz se folosește relația (8).

Deoarece refluxului minim R_m îi corespunde un număr infinit de talere, iar numărului minim de talere N_m îi corespunde refluxul total, ambele soluții reprezintă soluții extreme, dintre care prima imposibilă și a doua fără sens. Între aceste două situații extreme există, însă, o infinitate de alte soluții, reprezentate de perechile de valori R — N, corelate de Gilliland sub forma $Y = f(X)$, unde X și Y sînt exprimate de relațiile (11) și (12).

Pentru funcția $Y = f(X)$ s-a adoptat relația (10), conform [25], care modelează corelația Gilliland pe tot domeniul, are o precizie superioară și este mai simplă comparativ cu alte relații cunoscute [1; 7; 14; 15; 18; 19; 20; 21; 23].

Dintre infinitatea de perechi de valori R — N, trebuie găsită aceea care minimizează costurile anuale totale ale distilării.

Tabelul 1

RELAȚII DE CALCUL

$$\log \alpha_i = (4735/((T_i + T_G)/2 + 230) - 3{,}233)\cdot((T_G + 230)/(1240 - T_G) - (T_i + 230)/(1240 - T_i)) \quad (1);$$

$$\sum_1^F \alpha_i a_i/(\alpha_i - \theta) = 1 - q \quad (2); N_{mr} = \log((a_G/a_U)\cdot((d_U/a_U)/(1 - d_U/a_U)))/\log \alpha \quad (3);$$

$$N_{ms} = \log((a_U/a_G)\cdot((b_G/a_G)/(1 - b_G/a_G)))/\log \alpha \quad (4);$$

$$N_m = N_{mr} + N_{ms} = \log(((d_U/a_U)/(1 - d_U/a_U))\cdot((b_G/a_G)/(1 - b_G/a_G)))/\log \alpha \quad (5);$$

$$K = -\log((b_G/a_G)/(1 - b_G/a_G)) \quad (6);$$

$$d_i/a_i = 10^K \alpha_i^{N_m}/\left(1 + 10^K \alpha\right)_i^{N_m}) \quad (7); \quad b_i/a_i = 1/\left(1 + 10^K \alpha_i^{N_m}\right) \quad (8);$$

$$\sum_1^F \alpha_i x_i/(\alpha_i - \theta) = R_m + 1 \quad (9);$$

$$Y = 1/(0{,}415 - 2{,}87/\ln X - 0{,}08 \ln X) \quad (10); \quad X = R(R - R_m)/(R + 1) \quad (11);$$

$$Y = (N - N_m)/(N + 1) \quad (12); \quad R = (R_m + X)/(1 - X) \quad (13); \quad N = (N_m + Y)/(1 - Y) \quad (14);$$

$$R = R_m + 0{,}192\,(R_m N_m)^{0{,}5} \quad (15);$$

$$\Phi = V^{0{,}648} N^{0{,}328} \quad (16); \quad \sum_1^n z_i = \sum_1^F a_i = 1 \quad (17);$$

$$d_i + b_i = a_i \quad (18); \quad \sum_1^F d_i = D \quad (19); \quad \sum_1^F b_i = B \quad (20);$$

$$D + B = 1 \quad (21); \quad d_i/D = x_{iD} \quad (22); \quad b_i/B = x_{iB} \quad (23);$$

$$V = AD(R + 1) \quad (24); \quad q = (H_v - H)/r \quad (25); \quad N_s = (N_{ms}/N_m)N \quad (26); \quad A = \sum_1^F z_i \leqslant 1 \quad (27); \quad \sum_1^F x_i = 1 \quad (28).$$

Refluxul influențează aceste costuri prin aceea că determină cantitatea de vapori și, respectiv, diametrul coloanei, suprafețele de transfer termic ale fierbătorului și condensatorului și consumul de utilități, iar numărul de talere intervine direct sub forma amortizărilor la valoarea de investiție a talerelor și a coloanei propriu-zise, a cărei înălțime este proporțională cu numărul de talere.

Considerînd constante ale procesului de distilare orice alt parametru, cu excepția refluxului și numărului de talere, rezultă că în locul costurilor anuale totale, poate fi utilizată o funcție obiectiv de forma $\varnothing = f(R, N)$, respectiv că acea pereche de valori R — N pentru care $\varnothing = \varnothing_{min}$ reprezintă soluția optimă.

VARIANTA 1

Prin analogie cu cea mai bună funcție de departajare a soluțiilor folosită la sinteza schemelor de distilare [17], ca funcție obiectiv s-a adoptat relația (16), prin care se obțin rezultate concordante cu concluziile altor lucrări [20—22]. Conform acestor concluzii, costul anual minim al distilării corespunde unor valori ale refluxului apropiate de valoarea refluxului minim și, de regulă, $R < 1{,}25\ R_m$.

VARIANTA 2

În practică, este adesea necesar să se adopte ca reflux de lucru o valoare superioară refluxului optim, pentru a asigura o mai bună stabilitate a operării coloanei. În acest scop, se recomandă ca valoare minimă a refluxului de lucru $R = 1{,}25\ R_{min}$. Corespunzător acestei valori, se determină numărul de talere cu relațiile (11), (10) și (14).

VARIANTA 3

Ca valoare a refluxului optim s-a adoptat relația (15), preluată din [24], pe baza căreia se determină apoi numărul de talere corespunzător N, ca în varianta 2.

ALGORITMUL

Algoritmul, a cărui schemă logică este prezentată în figura 1, stabilește secvența de calcule care permite rezolvarea relațiilor de calcul ale modelului matematic descris. Dintre acestea, relația (1) trebuie rezolvată — dacă este cazul — în prealabil, iar relația (8) poate fi rezolvată în final dacă interesează compoziția produsului de blaz.

Activitățile desfășurate pe baza algoritmului prezentat sînt următoarele:

1. Inițializarea calculelor pentru amestecul specificat.
2. Calculul parametrului θ prin încercări succesive.
3. Calculul numărului de talere succesiv pentru zona de rectificare și cea de stripare.
4. Calculul distribuției componenților în distilat, x_i.
5. Calculul refluxului minim.
6. Selectarea perechii de valori $R - N$ optime, folosind corelația Gilliland și funcția obiectiv (varianta 1) sau calculul direct al numărului de talere (variantele 2 și 3).
7. Localizarea talerului de alimentare.

Programul permite manipularea unui număr de $n_{max} = 8$ componenți în amestecul de alimentare. Înainte de comanda START — care se realizează prin apăsarea tastei A — se pregătesc și se introduc datele de intrare, ca în tabelul 2. În acest scop, componenții se ordonează după scara descrescîndă a volatilităților, adică componentul $i = 1$ fiind cel mai volatil și $i = n$ cel mai greu volatil. Produsul de alimentare în formă codificată este IF, unde I este componentul inițial și F — componentul final.

Tabelul 2

ÎMPACHETAREA VALORILOR α_i ȘI Z_i

i	α_i	z_i	α_i, z_i
1	4,860	0,05	4860,05
2	2,560	0,15	2560,15
3	1,990	0,25	1990,25
4	1,000	0,20	1000,20
5	0,853	0,35	853,25

Separarea prin distilare a unui produs IF într-o singură treaptă se poate realiza în mai multe variante, care se deosebesc prin alegerea componenților-cheie greu G și a celui ușor $U = G - 1$. Astfel, produsul

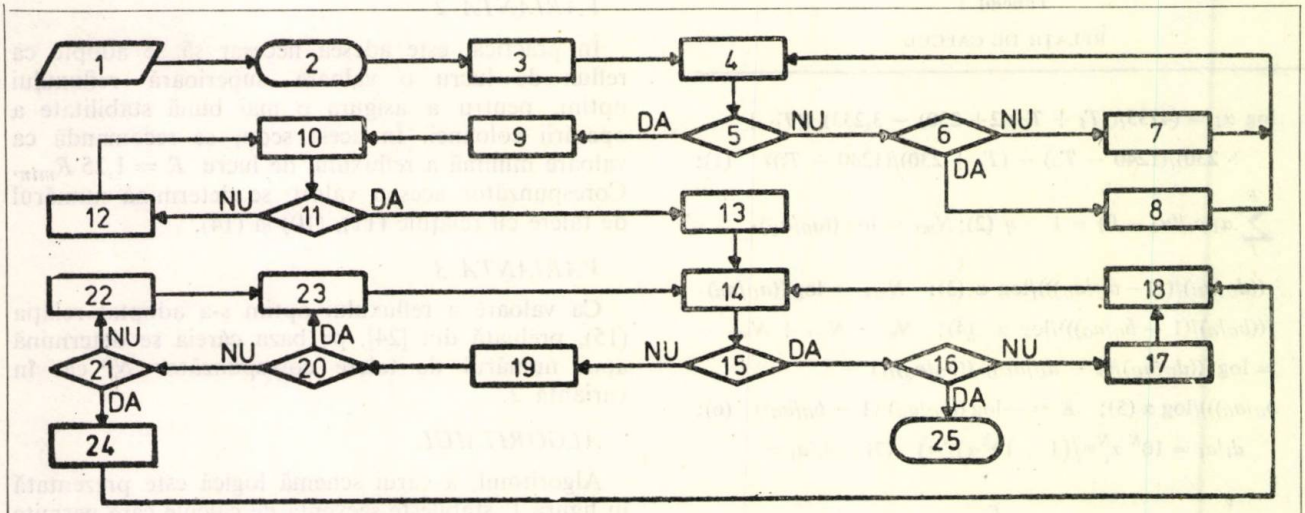


Fig. 1. Schema logică:

1. ENTER n; *2.* START A; *3.* $U=G-1$; $\alpha=\alpha_U/\alpha_G$; $\theta_M=\alpha$; $\theta_m=1$; $A(1)$; a_t (2); *4.* $\theta=(\theta_M+\theta_m)/2$; $\Sigma(3)$; $\Delta=\Sigma-1+q$; *5.* $10^{-4}\geqslant\Delta$; *6.* $\Delta\geqslant 0$; *7.* $\theta_m=\theta$; *8.* $\theta_M=\theta$; *9.* $C_1=a_G/a_U$; $C_2=d_U/a_U/(1-d_U/a_U)$; *10.* N'_m (3; 4); *11. IFF* 0; *12.* $N_{mR}=N'_m(3)$; $C_2=1/C_1$; $C_1=b_G/a_G/(1-b_G/a_G)$; $K(6)$;*STF* 0; *13.* $N_{mS}=N'_m(4)$; $N_m(5)$; d_t (7); $D(8)$; $x_t(9)$; $R_m(10)$; $\Phi_M=10^9$; $X=p=0{,}04$; *14.* $Y(11)$; $N(12)$; $R(13)$; $V(14)$; *15.* IFF 2; *16* IFF 4; *17.* $R(16)$; STF 4; *18.* $X(17)$; *19.* $\Phi(15)$; *20.* $\Phi_M\geqslant\Phi$; *21.* IFF 3; *22.* $p=-0{,}01$; STF 3; *23.* $X=X+p$; $\Phi_M=\Phi$; *24.* $R=1{,}25R_m$; STF 2; *25* END.

de alimentare inițial ($I=1$ și $F=n$), adică produsul $1n$ cînd $n=n_{max}=8$, se poate separa în următoarele produse ca distilat și blaz:

11 și 28 (G = 2) sau 12 și 38 (G = 3) sau 13 și 48 (G = 4) sau 14 și 58 (G = 5) sau 15 și 68 (G = 6) sau 16 și 78 (G = 7) și 17 și 88 (G = 8).

Numărul de componenți în orice produs este $n=F-I+1$ (de exmplu pentru produsul 38, $n=8-3+1=6$).

Algoritmul și programul permit rezolvarea tuturor produselor care rezultă dintr-un amestec inițial dat, prin simpla specificare a componenților *I*, *F*, *G*. Specificarea componenților *I* și *F* servește la inițializarea calculului separării considerate, care constă din recalcularea compoziției alimentării pentru a corespunde relației de definiție (17).

Conceput astfel, algoritmul și programul sînt deosebit de utile în cazul sintezei schemei optime de distilare, permițînd analizarea tuturor variantelor de separare ale produsului inițial și ale celor intermediare, pînă la produsele finale dorite.

Instrucțiuni de operare a programului (tabelul 7)

1. Cu *n* în display, se apasă tasta *A* pentru comanda START.

2. Calculatorul afișează mesaje de forma *M*, *MMM*..., unde *M* este un număr din două cifre care arată data de intrare solicitată conform tabelelor 3 și 4.

3. După efectuarea calculelor care durează 2—4 min, funcție de numărul componenților, rezultatele fie sînt tipărite, fie se recheamă registrele de date care conțin aceste rezultate (tabelele 5 și 6). În cazul utilizării imprimantei, valorile tipărite succesiv sînt: θ; N_m; A; D; $x_1 \ldots x_n$; R_m, apoi V; R; N și N_s pentru varianta 1, 2 și 3.

Tabelul 3

INTRODUCEREA DATELOR

M	Data	Exemplul 1—2—3—4
01	α_1, z_1	4860,05
02	·	2560,15
03	·	1990,25
04	·	1000,20
05	α_5, z_5	853,35
19	b_G/a_G	0,98
20	d_U/a_U	0,98
21	q	1

Tabelul 4

INTRODUCEREA DATELOR (CONTINUARE)

M	Data	Exemplul (IFG)			
		1(152)	2(254)	3(233)	4(122)
22	I	1	2	2	1
23	F	5	5	3	2
24	G	2	4	3	2

Tabelul 5

ALOCAREA REGISTRELOR DE DATE

R	Date	R	Date	R	Date	R	Date
00	i; p	20	d_U/a_U	25	A	30	θ
01÷08	$(\alpha, z)_i$	21	q	26	D	31	Y, V
09	i^*; Φ	22	I	27	N_{mr}; N_m	32	θ_M;C_2;R
10	K; X	23	F	28	Σ; R_m	33	θ_m;C_1;N
11÷18	G_i; d_i; x_i	24	G	29	α_U/α_G	34	Δ;N_{ms};N_s
19	b_G/a_G						

Tabelul 6

REZULTATE * (VAR. I)

Mărimea calculată	Exemplul 1	2	3	4
θ	1,7268	1,3682	1,1616	1,5502
N_m	12,14	11,31	30,90	12,14
R_m	9,29	1,73	8,76	4,03
A	1	0,95	0,4	0,2
D	0,052	0,421	0,38	0,26
V	0,618	1,26	1,71	0,30
R	10,83	2,14	10,23	4,78
N	25,48	23,81	63,30	25,50
N_S	9,15	12,59	27,50	9,15

* Compoziția distilatului x_i — în $R_{11} \div R_{18}$

Exemple de calcul

Un amestec cu $n = 5$ componenți (deci produsul 15), a cărui compoziție este arătată în tabelul 2, se separă în componenții săi în patru coloane de distilare ca în figura 2, care, pentru cazul considerat, reprezintă, conform [1], schema optimă. Separările respective sînt codificate prin șirul numerelor IFG.

Calculul acestei scheme presupune calculul fiecărei coloane, respectiv separările 152, 254, 233 și 122 (exemplele 1—4). Pentru reducerea memoriei de date, valorile x_1 și z_i se „împachetează" ca în tabelul 2. Restul datelor de intrare, și anume b_G/a_G, d_U/a_U și q se mențin constante în toate cele patru exemple de calcul, ca în tabelul 3, cu excepția valorilor I, F și G (tabelul 4).

Rezultatele sînt arătate parțial în tabelul 6, iar celelalte rezultate se pot afla prin apelarea registrelor de date respective (tabelul 5).

Tabelul 7 redă comparativ soluțiile obținute prin cele trei variante (opțiuni) pe care le rezolvă algoritmul prezentat.

Tabelul 7

VALORI COMPARATIVE ALE REFLUXULUI

Var.	Exemplul 1	2	3	4
1	10,83	2,14	10,23	4,78
2	11,62	2,17	10,96	5,04
3	11,34	2,58	11,93	5,38

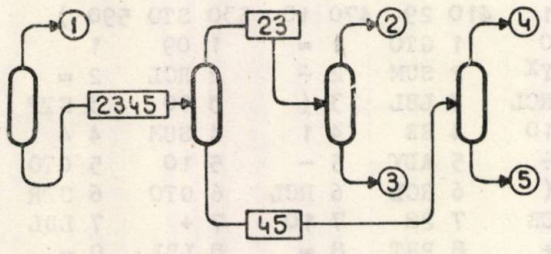


Fig. 2. Schema distilării corespunzătoare exemplului de calcul.

Concluzii

Ecuațiile Fenske, Underwood și corelația Gilliland au fost completate cu o relație care reflectă costurile distilării, formulîndu-se o problemă de optimizare care a fost rezolvată cu un algoritm construit pentru calculatoare mici. Sînt incluse alte două opțiuni privind alegerea refluxului.

Algoritmul și programul permit calculul tuturor variantelor de separare a amestecului inițial, prin simpla specificare a componentului-cheie greu. Separarea mai avansată a tuturor subproduselor care pot rezulta din amestecul inițial se rezolvă prin simpla specificare a componentului celui mai ușor I, a celui mai greu F și a componentului-cheie greu G. De fiecare dată se obține și localizarea talerului de alimentare.

În varianta 1, prin care se obțin valori numerice care reflectă costurile, algoritmul poate fi folosit ca subrutină la sinteza schemei optime de distilare prin metoda programării dinamice [16, 26].

Notații

T_i — temperatura normală de fierbere a componentului i în stare pură, °C;
α_i — volatilitatea relativă a componentului i față de componentul-cheie greu, adim.;
I — componentul cel mai ușor volatil din amestecul de alimentare;
F — componentul cel mai greu volatil din amestecul de alimentare;
G — componentul-cheie greu;
U — $G - 1$, componentul-cheie ușor;
z_i — fracția molară a componentului i în amestecul inițial ($i = 1 \ldots n$);
a_i — fracția molară a componentului i în alimentare ($i = I \ldots F$);
θ — parametru în ecuațiile lui Underwood (2) și (9) ($1 < \theta < \alpha_i$);
H_V — entalpia produsului de alimentare în stare de vapori saturați, cal/mol;
H — entalpia produsului de alimentare, cal/mol;
q — starea termică a alimentării definită prin relația (25), adim;
d_i — moli de componenți în distilat;
b_i — moli de component i în produsul de blaz;
d_i/a_i — fracția de recuperare a componentului i în distilat;
b_i/a_i — fracția de recuperare a componentului i în produsul de blaz;
K — constantă definită de relația [6];
N_{mr}; N_{ms}; N_m — numărul minim de talere în secțiunea de rectificare, de stripare și, respectiv, numărul minim total de talere al coloanei;
D;B — fracția de distilat și, respectiv, a produsului de blaz;
R_m — refluxul minim;
X;Y — coordinatele în corelația lui Gilliland definite de relația [11] și, respectiv, [12];
N;R — numărul teoretic de talere și, respectiv, cifra de reflux optimă;
x_i — fracția molară a componentului i în distilat;
n — numărul de componenți în alimentare ($n_{max} = 8$);

Tabelul 7

000	R/S	060	00	120	RC*	180	+	240	LBL	300	27	360	=	420	EE	480	32	540	E
1	RST	1	RTN	1	24	1	RCL	1	X/T	1	RCL	1	x	1	9	1	PAU	1	↑
2	LBL	2	LBL	2	INT	2	32	2	RCL	2	33	2	RC*	2	INV	2	+	2	.
3	B	3	E	3	=	3	=	3	30	3	1/X	3	09	3	EE	3	1	3	2
4	RCL	4	ADV	4	STO	4	÷	4	PRT	4	STO	4	=	4	STO	4	=	4	5
5	23	5	RCL	5	29	5	2	5	RCL	5	32	5	ST*	5	09	5	x	5	x
6	X/T	6	31	6	STO	6	=	6	24	6	RCL	6	09	6	.	6	RCL	6	RCL
7	RCL	7	PRT	7	32	7	STO	7	+	7	19	7	SUM	7	0	7	25	7	28
8	22	8	RCL	8	B	8	30	8	1	8	÷	8	26	8	4	8	x	8	=
9	STO	9	32	9	LBL	9	RC*	9	0	9	(	9	RCL	9	STO	9	RCL	9	STF
010	00	070	PRT	130	INV	190	09	250	=	310	1	370	00	430	10	490	26	550	2
1	+	1	RCL	1	RC*	1	C	1	STO	1	-	1	EQ	1	STO	1	=	1	LBL
2	1	2	34	2	00	2	EQ	2	09	2	RCL	2	RCL	2	00	2	STO	2	SBR
3	0	3	x	3	INV	3	X^2	3	RC*	3	19	3	OP	3	LBL	3	31	3	STO
4	=	4	RCL	4	INT	4	OP	4	09	4	=	4	20	4	+	4	IFF	4	32
5	STO	5	33	5	SUM	5	20	5	OP	5	STO	5	OP	5	.	5	2	5	-
6	09	6	PRT	6	25	6	OP	6	39	6	33	6	29	6	7	6	GTO	6	RCL
7	RTN	7	=	7	RCL	7	29	7	-	7	STF	7	GTO	7	5	7	Y^X	7	28
8	LBL	8	PRT	8	00	8	GTO	8	RC*	8	0	8	STO	8	x	8	.	8	=
9	C'	9	RTN	9	EQ	9	X/T	9	09	9	GTO	9	LBL	9	(	9	6	9	÷
020	(	080	LBL	140	LNX	200	LBL	260	=	320	(	380	RCL	440	↑	500	4	560	(
1	CE	1	A	1	OP	1	X^2	1	STO	1	LBL	1	RCL	1	-	1	8	1	1
2	x	2	CMS	2	20	2	RCL	2	33	2	÷	2	25	2	RCL	2	x	2	+
3	(	3	X/T'	3	GTO	3	28	3	RCL	3	SUM	3	PRT	3	10	3	RCL	3	RCL
4	(	4	D	4	INV	4	-	4	20	4	27	4	RCL	4	Y^X	4	33	4	32
5	RC*	5	RCL	5	LBL	5	1	5	÷	5	÷	5	26	5	.	5	Y^X	5	=
6	00	6	00	6	LNX	6	+	6	(	6	RCL	6	PRT	6	5	6	.	6	STO
7	INT	7	GE	7	B	7	RCL	7	1	7	27	7	ADV	7	6	7	3	7	10
8	÷	8	A'	8	LBL	8	21	8	-	8	PRT	8	1	8	6	8	2	8	GTO
9	RC*	9	GTO	9	CE	9	=	9	RCL	9	=	9	+/-	9	8	9	8	9	+
030	24	090	0	150	RC*	210	STO	270	20	330	STO	390	STO	450	=	510	=	570	LBL
1	INT	1	83	1	00	1	34	1	=	1	34	1	28	1	STO	1	X/T	1	GTO
2	)	2	LBL	2	INV	2	|X|	2	STO	2	0	2	B	2	31	2	RCL	2	IFF
3	÷	3	A'	3	INT	3	X/T	3	32	3	STO	3	LBL	3	+	3	09	3	4
4	(	4	1	4	÷	4	.	4	LBL	4	26	4	SUM	4	RCL	4	GE	4	=
5	CE	5	8	5	RCL	5	0	5	(	5	B	5	RC*	5	27	5	-	5	E
6	-	6	STO	6	25	6	0	6	RCL	6	LBL	6	09	6	=	6	IFF	6	RCL
7	RCL	7	00	7	=	7	0	7	33	7	STO	7	÷	7	÷	7	3	7	28
8	30	8	D	8	ST*	8	1	8	LOG	8	RC*	8	RCL	8	(	8	RST	8	+
9	)	9	D	9	09	9	GE	9	+/-	9	00	9	26	9	1	9	.	9	.
040	)	100	D	160	RCL	220	√	280	STO	340	INT	400	=	460	-	520	0	580	↑
1	)	1	D	1	00	1	CP	1	10	1	÷	1	PRT	1	RCL	1	1	1	9
2	SUM	2	D	2	EQ	2	RCL	2	RCL	2	RC*	2	ST*	2	31	2	+/-	2	2
3	28	3	D	3	CLR	3	34	3	33	3	24	3	09	3	=	3	STO	3	x
4	RCL	4	0	4	OP	4	GE	4	x	4	INT	4	C	4	STO	4	00	4	(
5	00	5	STO	5	20	5	1/X	5	RCL	5	=	5	EQ	5	33	5	STF	5	RCL
6	RTN	6	25	6	OP	6	RCL	6	32	6	Y^X	6	EE	6	RCL	6	3	6	28
7	LBL	7	RCL	7	29	7	30	7	=	7	RCL	7	OP	7	28	7	LBL	7	=
8	D	8	24	8	GTO	8	STO	8	LOG	8	27	8	20	8	+	8	-	8	RCL
9	OP	9	-	9	CE	9	33	9	÷	9	x	9	OP	9	RCL	9	X/T	9	27
050	20	110	1	170	LBL	230	GTO	290	RCL	350	1	410	29	470	10	530	STO	590	)
1	RCL	1	STO	1	CLR	1	CLR	1	29	1	0	1	GTO	1	=	1	09	1	
2	00	2	33	2	B	2	LBL	2	LOG	2	Y^X	2	SUM	2	÷	2	RCL	2	=
3	÷	3	=	3	0	3	1/X	3	=	3	RCL	3	LBL	3	(	3	00	3	STF
4	.	4	STO	4	STO	4	RCL	4	STO	4	10	4	EE	4	1	4	SUM	4	4
5	9	5	00	5	28	5	30	5	34	5	÷	5	ADV	5	-	5	10	5	GTO
6	9	6	RC*	6	LBL	6	STO	6	IFF	6	(	6	RCL	6	RCL	6	GTO	6	SBR
7	=	7	00	7	X/T	7	32	7	0	7	CE	7	28	7	10	7	+	7	LBL
8	R/S	8	INT	8	RCL	8	GTO	8	÷	8	+	8	PRT	8	=	8	LBL	8	=
9	ST*	9	÷	9	33	9	CLR	9	STO	9	1	9	1	9	STO	9	RST	9	E
																		600	RST

V — moli vapori în vîrful coloanei;
A — fracţia de produs de alimentare;
Φ — costul (relativ) al separării;
N_s — numărul de talere teoretice în zona de stripare a coloanei (poziţia talerului de alimentare).

Bibliografie

1. RATHORE,. N.S. şi VAN WORMER, K. A., AIChE, **20, nr. 3, 1974.** p. 491.
2. RATHORE, N. S. şi VAN WORMER, K. A., AIChE, **20, nr. 5,** 1974, p. 940.
3. YAWS, C. I. şi PATEL, P. M., Hydroc. Process., febr. 1979, p. 9.
4. NGUYEN, H. X., Hydroc. Process., iunie 1979, p. 95.
5. NAJEH, S. A. şi HOLLAND, C. D., Hydroc. Process., aug. 1979, p. 111.
6. NAJEH, S. A. şi HOLLAND, C. D. Hydroc. Process., iulie 1979, p. 165.
7. CHANG, H. Y., Hydroc. Process., aug. 1980, p. 79.
8. GUERRERI, G., British Chem. Engng., **15,** nr. 9, 1970, p. 1 160.
9. FRANK, O., Chem. Engng., martie 1977, p. 111.
10. BENENATI, R. F., Chem. Engng., martie 1977, p. 129.
11. STRANGIO, V. A. şi TREYBAL, E. R., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **13,** nr. 3, 1974, p. 279.
12. BUCKLEI, P. S. şi COX, R. K., Chem. Engng. Progress, iunie 1978, p. 49.
13. SMITH, B. D., Design of equilibrium stage processes, Mc. Graw Hill N.Y. 1963.
14. CHIANESE, A., Hydroc. Process., ian. 1982, p. 133.
15. JADBABAIE, M. J. şi TAHERI, M., Process. Tech. Int., nov. 1972, p. 869.
16. PAMFIL, V., Rev. Chim., **25,** nr. 3, 1974, p. 213.
17. TEDER, W. D. şi RUDD, F. D., AIChE, **24,** nr. 2, 1978, p. 316.
18. KESLER, M., Chem. Engng., mart. 1981, p. 85.
19. CHANG, H. Y., Hydroc. Process., oct. 1981, p. 146.
20. LIDDLE, C. J., Chem. Engng., oct. 1968, p. 137.
21. MADSEN, N., Chem. Engng., nov. 1971, p. 73.
22. FAIR, J. R. şi BOLLES, W. L., Chem. Engng., apr. 1968, p. 156.
23. EDULJEE, H. E., Hydroc. Process., sept. 1975, p. 120.
24. WOINAROSCHI, A. şi SMIGHELSCHI, O., Rev. Chim., **32,** nr. 6, 1981, p. 541.
25. PAMFIL, V., Rev. Chim., **34,** nr. 11, 1983, p. 1022
26. PAMFIL, V., Rev. Chim., **34,** nr. 5, 1983, p. 432.

Intrat în redacţie: 22.XI.1982

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Rh. Rhodium. Supplement volume B1. Compounds of Rhodium. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică.** Rh. Rodiu. **Volumul suplimentar B 1. Compuşii rodiului.** Springer Verlag, Berlin, 1982, 221 pag.

Rodiul a devenit, în ultimul deceniu, un metal deosebit de important în industria chimică, datorită aplicaţiilor sale, sub formă de metal sau de combinaţii complexe, în cataliza heterogenă şi, mai ales, omogenă. Exemple spectaculoase de aplicare a catalizatorilor de rodiu sînt sinteza acidului acetic din metanol şi reacţia de hidroformilare, la presiuni joase. Din punctul de vedere al aplicaţiilor catalitice, doar platina depăşeşte rodiul, ca importanţă. Este, prin urmare, uşor de înţeles interesul activ ce se manifestă, în ultimii ani, faţă de chimia rodiului, mai ales a combinaţiilor coordinative şi organometalice ale acestui element.

În cadrul tratatului Gmelin, rodiul a fost descris într-un volum, publicat în 1938. Iniţierea unor volume suplimentare, care să trateze chimia acestui element, răspunde unei cerinţe stringente de sistematizare şi prelucrare a volumului uriaş de informaţii, acumulate în ultimii ani. Nu este întîmplător faptul că acţiunea de completare a tratatului Gmelin începe, pentru acest element, cu seria B, adică volumele care tratează combinaţiile sale. În cazul rodiului, combinaţiile (mai ales cele coordinative) sînt, fără îndoială, mai importante decît metalul în sine.

Primul capitol, „Rodiul şi hidrogenul", se reduce la o singură pagină, reflectînd faptul că formarea de hidruri nu este o caracteristică a acestui element. Capitolul 2, „Rodiul şi oxigenul", prezintă sistemul rodiu—oxigen (adsorbţie, natura stratului superficial de chemisorbţie, cinetica de oxidare superficială cu formarea unui strat de oxid), fazele rodiu—oxigen în soluţii solide, oxizii de rodiu (ca Rh_2O_3, RhO_2), oxorodaţii (oxizi dubli ai rodiului cu alte metale şi metaloide), sistemul Rh—O—H (hidroxizi, hidroxo- şi acvo-complecşi). În capitolul 3, sînt discutaţi compuşii rodiului cu azotul. În sistemul rodiu—azot a fost detectată o nitrură, dar se cunosc foarte puţine date despre acest compus. În schimb, nitraţii de rodiu, în diverse trepte de oxidare, sînt mai bine cercetaţi şi se cunosc şi nitrato-complecşi.

Capitolul 4 tratează compuşii rodiului du fluorul. Se cunosc fluoruri RhF_n cu $n = 3, 4, 5$ şi 6, dintre care pentafluorura are o structură interesantă de tetramer ciclic, format prin punţi de fluor. Au fost sintetizaţi numeroşi hexafluororodaţi RhF_6^{x-} ($x = 1$, 2 sau 3), dintre care compusul $O_2^+ RhF_6^-$ (obnut prin reacţia dintre rodiul metalic şi un amestec de oxigen cu fluor la 300—500°C) este cel mai neobişnuit. Compuşii rodiului cu clorul, prezentaţi în capitolul 5, constituie o altă clasă importantă de combinaţii. În particular, triclorura de rodiu, $RhCl_3 \cdot nH_2O$, compusul cel mai accesibil al rodiului, a fost mult cercetat şi sînt prezentate reacţiile sale cu numeroase combinaţii organice şi anorganice, formînd compuşi coordinativi, de tipuri variate. Clororodaţii complecşi au fost, de asemenea, investigaţi intens. Compuşii rodiului cu bromul (capitolul 6) şi iodul (capitolul 7) încheie seria de derivaţi ai halogenilor. Capitolul 8 descrie compuşii rodiului, care conţin sulf. Este discutată diagrama rodiu—sulf, sînt prezentate sulfurile, complecşii cu sulfoxizi (numeroşi), sulfito-complecşii, sulfaţii şi sulfato-complecşii (bine studiaţi). Capitolul 9 este consacrat compuşilor cu seleniu (diagrama rodiu—seleniu, selenurile, selenaţii — puţin cercetaţi), iar capitolul 10 tratează, în mod analog, compuşii cu telur.

Capitolul 11 cuprinde compuşii cu bor (boruri de rodiu, boraţi, complecşi cu borani) iar capitolul 12, compuşii cu carbon. Este descrisă şi comentată diagrama de faze rodiu—carbon, apoi sînt prezentaţi carbonato-complecşii de rodiu, dintre care cei binucleari (cu legături metal—metal) sînt deosebit de interesanţi. În acelaşi capitol, sînt discutaţi ciano-, cianato- şi tiocianato- complecşii rodiului. Capitolul 13 tratează sistemul rodiu—siliciu (diagrama de faze, siliciuri de rodiu), iar capitolul 14 sistemul rodiu—fosfor (diagrama Rh—P, fosfuri), fosfaţi, fosfato- şi polifosfato-complecşi. Capitolul 15 cuprinde compuşii cu arsen (arseniuri, arsenaţi) şi se reduce la numai trei pagini.

Rodiul se remarcă prin faptul că are puţine stări de oxidare, cele mai stabile fiind +1 şi +3. Proprietăţile catalitice ale rodiului se datoresc, în majoritatea cazurilor, interconversiunilor dintre aceste două stări.

Volumul sintetizează literatura publicată pînă în anul 1981. Autorii (W.P. Griffith, J.A. Mc Cleverty, S.D. Robinson — Anglia; H. Jehn şi C.J. Raub — R.F.G.) sînt specialişti în chimia rodiului, unii dintre ei autori ai numeroase publicaţii în domeniul chimiei coordinative a acestui element. Bogăţia de date şi informaţii cuprinsă în acest volum, oferă cercetătorului interesat o sursă de documentare valoroasă. Deşi în ultimii ani au mai apărut lucrări monografice despre chimia rodiului, volumele tratatului Gmelin consacrate acestui element vor fi fără rival, datorită modului minuţios în care sînt alcătuite şi caracterului exhaustiv al prelucrării literaturii. Volumele următoare ale seriei sînt aşteptate cu mult interes.

I. HAIDUC

DAN F. ANGHEL
GEORGETA POPESCU
DAN LÖWY

Determinarea tensidelor ionice din șampoane cu ajutorul electrodului cu membrană lichidă dodecilsulfat selectiv

C.Z.:661.185:621.3.032.2

În lucrare se propune un nou tip de electrod membrană-lichidă ion-selectiv la tenside bazat pe dodecilsulfatul de tris *(1,10-fenantrolin)ruteniu(II), dizolvat în proporție de $10^{-3}M$ în amestecul 1,2-diclorbenzen — n-decanol (5:1, v/v). Electrodul prezintă răspuns Nernstian cu o pantă de 58 mV/decadă de concentrație în intervalul $1\times10^{-5}M$ — $6\times10^{-3}M$ dodecilsulfat. El poate fi utilizat cu bune rezultate la determinarea concentrației critice micelare a tensidelor, în absența și în prezența electroliților anorganici. Electrodul este caracterizat printr-o bună selectivitate în prezența anionilor anorganici, iar dintre cei organici interferă numai anionii tensidelor. Domeniul de pH util al electrodului este cuprins între 4,5 și 8. Electrodul a fost folosit pentru punerea la punct a unei metode potențiometrice de titrare a tensidelor anionice din șampoane. Metoda este rapidă și precisă (eroare relativă $< 2\%$), iar rezultatele furnizate de ea sînt similare cu cele obținute prin titrarea bifazică folosind amestecul de indicatori albastru disulfin VN — bromură de dimidiu.*

A new type of liquid-membrane surfactant ion-selective electrode based on tris*(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) dodecyl sulphate is described. The concentration of the active substance in the 1,2-dichlorobenzene — n-decanol (5:1, v/v) mixture was of $10^{-3}M$. The electrode has Nernstian behaviour with a slope of 58 mV/dodecyl sulphate concentration decade in the $1\times10^{-5}M - 6\times10^{-3}M$ range. It performs results in determining the critical micelle concentration of surfactants in the absence and in the presence of inorganic electrolytes. The electrode has good selectivity towards the inorganic anions whereas among the organic ones only the surfactants do interfere. The useful pH range of the electrode lies between 4.5 and 8. The electrode was used to develop a potentiometric method of titrating the anionic surfactants from shampoos. The method is fast and accurate (relative error $< 2\%$) and gives similar results with the ones deriveed by means of two-phase titration employing the disulphine blue VN — dimidium bromide indicator mixture.*

В работе предлагается новый тип ионо-селективного для тенсиодов электрода с жидкой мембраной, на основе додецилсульфата трис (1,10-фенантролин) рутения (II) в виде 10^{-3} мол раствора в смеси 1,2-дихлорбензол-н-деканол (5:1 об/об). Электрод обладает Нернстовским ответом с наклоном в 58 мв/десяток концентрации в интервале 1×10^{5}— -6×10^{-3} мол додецилсульфата. Он может быть успешно использован для определения критическй мицелярной концентрации тенсидов, в отсутствии и в присутствии неорганических электролитов. Электрод характеризируется хорошей избирательностью в присутствии неорганических анионов, но интерферирует с органическими анионами тенсидов. Область полезного pH лежит в интервале 4,5—8. Электрод применялся для разработки потенциометрического метода титрования анионных тенсидов в шампунах. Метод быстрый и прецизионный (относительная погрешность $< 2\%$) и дает результаты, сопоставимые с результатами, получаемыми при двухфазном титровании с применением смеси индикаторов голубой бисульфин VN-бромистый димидия.

Datorită caracterului amfipatic, tensidele sînt compuși cu largă aplicabilitate în cosmetică. Astfel, ele intră în compoziția șampoanelor, săpunurilor, pastelor de dinți, cremelor de ras etc. Dacă se face o clasificare a ponderii deținute de tenside în produsele cosmetice în funcție de tipul acestora, atunci pe primul loc se vor situa compușii anionici, urmați de cei neionici și de tensidele cationice și amfotere. De aceea, în cosmetică se acordă o importanță mereu crescîndă metodelor de dozare a acestor compuși și în special celor care se referă la tensidele anionice.

Dr. chim. DAN F. ANGHEL și dr. chim. GEORGETA POPESCU, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.
Chim. DAN LÖWY, Întreprinderea de Produse Cosmetice „Farmec" — Cluj-Napoca.

Analiza tensidelor anionice din produsele cosmetice se face la ora actuală prin titrare bifazică [1]. Titrantul este o soluție standard de tensidă cationică, iar punctul de echivalență este detectat cu ajutorul indicatorilor. În acest sens, deosebit de avantajoasă este folosirea amestecurilor de indicatori deoarece la punctul de echivalență faza organică își modifică culoarea [1—4]. Totuși, metodele de titrare bifazică prezintă o serie de dezavantaje, cum ar fi: necesitatea efectuării de probe martor, interferențe din partea produselor secundare rezultate în procesul de sinteză a tensidelor, folosirea unui anumit titrant și a unor condiții de lucru ce trebuie respectate cu strictețe, faptul că nu pot fi aplicate în cazul probelor intens colorate sau tulburi etc.

De aceea, în această lucrare se propune o metodă potențiometrică de analiză a tensidelor anionice din șampoane cu ajutorul electrodului-membrană dodecilsulfat selectiv. Metoda este rapidă și precisă și deoarece elimină în mare parte neajunsurile metodelor de titrare bifazică, se poate aplica cu succes la analiza unor probe care nu pot fi analizate prin metodele convenționale.

Partea experimentală

Reactivi

Toți reactivii chimici folosiți în cadrul lucrării au fost de puritate analitică. Titranții cationici întrebuințați au fost Hyamina 1622 produsă de firma BDH și clorura de alchildimetilbenzilamoniu (CAB) M = 365,5 produsă de firma MERCK-SCHUCHARDT. Soluțiile de titranți cationici de concentrații egale cu 0,004M au fost standardizate față de o soluție etalon preparată plecînd de la dodecilbenzensulfonatul de metil. Acesta a fost hidrolizat în prezență de hidroxid de potasiu obținîndu-se în final, conform metodei cunoscute [4], soluția etalon de dodecilbenzensulfonat de potasiu 0,004M.

Dodecilsulfatul de sodiu (DSNa) folosit la prepararea soluțiilor utilizate pentru etalonarea electrodului a fost obținut de la firma SERVA. Aceste soluții au fost preparate cu apă tridistilată (λ_{sp} = = 1,2 μS).

Indicatorii întrebuințați în cazul titrărilor bifazice au fost bromura de dimidiu, albastrul disulfin VN, albastrul de metilen și eosina, toți fiind de proveniență MERCK-SCHUCHARDT.

Soluțiile de șampoane au fost preparate prin dizolvarea probelor în apă distilată.

Aparatură

Electrodul-membrană lichidă dodecilsulfat-selectiv este similar din punct de vedere constructiv cu electrodul propus pentru prima dată de R u z i c k a și T j e l l [5]. El este constituit dintr-un tub de teflon prevăzut la partea inferioară cu o bară de grafit poros în care se află introdus un fir de oțel inoxidabil. Grafitul poros servește drept suport mecanic al membranei lichide. În același timp, el preia potențialul membranei și îl transmite aparatului de măsură prin intermediul unui fir de oțel inoxidabil.

Substanța activă a electrodului-selectiv la tenside este dodecilsulfatul de *tris* (1,10-fenantrolin)ruteniu (II). Acest compus a fost obținut pe baza datelor

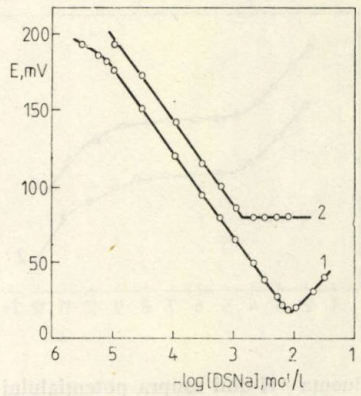


Fig. 1. Curba de calibrare a electrodului dodecilsulfat selectiv în absența electroliților anorganici *(1)* și în prezența a 0,1 M NaCl *(2)*.

de literatură privind complecșii ruteniului cu 1,10-fenantrolina [6, 7]. Astfel, s-a lucrat la un raport molar metal-ligand de 1:10, în mediu reducător (clorhidrat de hidroxilamină), iar *p*H-ul a fost corectat la 6 cu soluții de hidroxid de sodiu sau acid clorhidric 1N. Reacția de formare a complexului s-a condus la cald (100°C), timp de două ore. Complexul obținut a fost trecut apoi în forma dodecilsulfat și s-a extras cantitativ cu cloroform într-un extractor lichid-lichid cu funcționare continuă. După evaporarea la sec a solventului, identitatea dodecilsulfatului de *tris*(1,10-fenantrolin) ruteniu(II) a fost dovedită prin analiză elementară și prin metode spectrometrice (IR, UV—VIS, RMN) [8].

Pentru obținerea membranei lichide, dodecilsulfatul de *tris* (1,10-fenantrolin) ruteniu(II) a fost dizolvat în proporție de 0,001M în amestecul 1,2-diclorbenzen — *n*-decanol (5:1, *v/v*). Soluția astfel obținută s-a introdus apoi în rezervorul electrodului.

Electrodul de referință folosit a fost electrodul ORION cu dublă joncțiune model 92.02.00. Determinările de f.e.m. au fost efectuate cu ajutorul unui *p*H-metru RADELKIS PO-401/2. Soluțiile au fost agitate magnetic.

Metode

Titrările bifazice s-au efectuat conform modului de lucru recomandat pentru metoda cu bromură de dimidiu — albastru disulfin VN [1—4, 9, 10] și respectiv pentru aceea cu albastru de metilen — eosină [11, 12]. Titranții folosiți au fost clorura de alchildimetilbenzilamoniu în primul caz și Hyamina 1622 în cel de-al doilea.

Etalonarea electrodului dodecilsulfat-selectiv s-a făcut lucrînd la 25°C în regim termostatat.

Pentru titrările potențiometrice s-a folosit Hyamina 1622.

Rezultate și discuții

Funcția electrodică

Electrodul a fost etalonat în soluții conținînd dodecilsulfat de sodiu în absența și în prezența elctroliților anorganici (0,1M NaCl). Calibrarea în prezența electroliților anorganici se impune deoarece ei afectează comportarea tensidelor în soluție. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 1. În absența

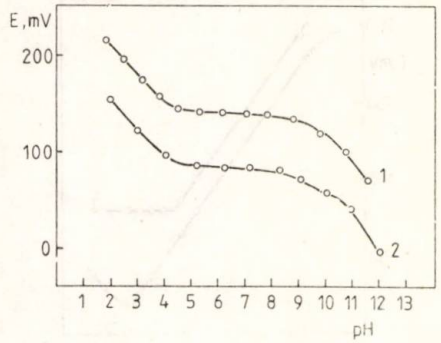


Fig. 2. Influenţa *p*H-ului asupra potenţialului electrodului dodecilsulfat selectiv. Concentraţia dodecilsulfatului de sodiu:
1 – 10^{-4}M; *2* – 10^{-3}M.

electroliţilor anorganici, curba de calibrare prezintă mai multe domenii distincte. Astfel, la concentraţii mici, răspunsul nu este linear, iar limita de detecţie este situată la aproximativ 4×10^{-6}M DSNa. Potenţialul electrodului este o funcţie lineară de logaritmul concentraţiei în intervalul $1\times10^{-5} - 6\times10^{-3}$M DSNa cu o pantă de 58 mV/decadă de concentraţie. În continuare, panta electrodului scade treptat, la 8×10^{-3}M DSNa îşi schimbă semnul, iar în final se înregistrează o creştere a potenţialului măsurat. Dintre regiunile menţionate, pentru compuşii tensioactivi prezintă interes zona în care răspunsul este Nernstian, precum şi zona minimului. Aceasta din urmă evidenţiază apariţia agregatelor micelare în soluţie.

La tărie ionică constantă (0,1M NaCl), curba de calibrare nu îşi modifică panta în domeniul premicelar. Intervalul de concentraţie în care răspunsul este linear se îngustează însă şi este cuprins între 1×10^{-5}M şi $1,3\times10^{-3}$M DSNa. Prezenţa electrolitului anorganic în sistem conduce la deplasarea curbei de calibrare cu aproximativ 20 mV spre valori mai pozitive ale potenţialului măsurat. În acest caz, apariţia micelelor în soluţie este marcată printr-un punct de discontinuitate al curbei de calibrare, după care potenţialul electrodului rămîne constant.

Valorile concentraţiilor critice micelare (CCM) determinate cu ajutorul electrodului-membrană dodecilsulfat-selectiv sînt egale cu $8,0\times10^{-3}$M în absenţa electroliţilor anorganici şi cu $1,3\times10^{-3}$M în prezenţă de 0,1M NaCl, fiind în bună concordanţă cu datele din literatură [13].

Timpul de răspuns al electrodului

Caracteristicile de răspuns ale electrodului au fost determinate prin introducerea lui în soluţii de dodecilsulfat de sodiu de diferite concentraţii şi înregistrarea f.e.m. în funcţie de timp. Timpii de răspuns depind de concentraţia anionului dodecilsulfat din soluţia apoasă de măsurat. În domeniul de linearitate al curbei de calibrare, potenţialul se stabilizează în mai puţin de un minut. În afara acestui interval, înregistrarea unui potenţial stabil se face mai lent, fiind necesare 10 şi chiar 20 de min. Aceasta pentru că în soluţii diluate (10^{-6}M) electrodul îşi pierde sensibilitatea, iar în soluţii concentrate, după CCM, substanţa tensioactivă se agregă formînd micele.

Stabilitatea în timp a electrodului este şi ea bună, înregistrîndu-se numai modificări ale valorilor potenţialelor măsurate, panta electrodului rămînînd practic constantă. Acest lucru este inerent electrozilor cu membrană-lichidă şi se poate explica prin faptul că concentraţia substanţei-active din stratul de fază organică de la suprafaţa grafitului se modifică prin evaporarea solventului.

Durata de utilizare efectivă a electrodului este de peste 6 ani, funcţionarea lui nefiind practic afectată de trecerea timpului.

*Efectul p*H*-ului*

Influenţa exercitată de *p*H asupra răspunsului electrodului dodecilsulfat-selectiv, s-a determinat prin măsurători de potenţial efectuate la două nivele diferite, 10^{-3}M şi respectiv 10^{-4}M, dodecilsulfat de sodiu. Modificarea *p*H-ului la valoarea dorită s-a făcut cu soluţii diluate de HCl şi NaOH. Măsurătorile de potenţial s-au efectuat numai după stabilizarea în prealabil a *p*H-ului. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 2. Se observă că electrodul este destul de serios afectat de modificarea concentraţiei ionilor de hidrogen din soluţie şi că nu poate fi practic folosit decît în intervalul de *p*H = 4,5–8. Acest fenomen se poate explica prin faptul că în afara acestui domeniu de *p*H, substanţa activă a electrodului este ea însăşi afectată de ionii de hidrogen din soluţie. Un argument în acest sens îl constituie datele de literatură privind complecşii ruteniului cu 1,10-fenantrolina [6, 7].

Selectivitatea electrodului

Coeficienţii de selectivitate, k_{DS^-}/A^{z-}, s-au calculat prin metoda lui Srinivasan şi Rechnitz [14]. În cadrul acestei metode, potenţialul electrodului ion-selectiv într-o soluţie conţinînd dodecilsulfat la o anumită concentraţie (de exemplu, 10^{-3}M) este comparat cu potenţialul aceluiaşi electrod într-o soluţie conţinînd anionul interferent, A^{z-}, la aceeaşi concentraţie, *p*H şi tărie ionică.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1. Astfel, se remarcă selectivitatea foarte bună a electrodului în prezenţa anionilor anorganici. Anioni ca azotat, perclorat sau sulfat care sînt interferenţi serioşi în cazul unor electrozi selectivi la tenside descrişi în literatură [15, 16], au în cazul de faţă valori mici sau foarte mici ale coeficienţilor de selectivitate. Interferenţe notabile nu produc nici alţi anioni, cum ar fi de exemplu, etilendiaminotetraacetatul, boratul, carbonatul, fosfatul, tripolifosfatul, oxalatul, citratul şi acetatul. Dintre anionii anorganici testaţi singurul care manifestă un oarecare grad de interferenţă este cel de iodură, însă prezenţa acestuia alături de tenside în şampoane este foarte puţin probabilă.

Datele prezentate în tabelul 1 arată că numai acei anioni organici care au proprietăţi tensioactive interferă în răspunsul electrodului. Astfel, alchilsulfaţii prezintă valori mai mari ale coeficienţilor de selectivitate pe măsură ce catena lor hidrocarbonată creşte. Deşi electrodul semnalizează prezenţa în

Tabelul 1

COEFICIENȚII DE SELECTIVITATE, $k_{DS^-/A^{z-}}$, AI ELECTRODULUI DODECILSULFAT SELECTIV

Anionul interferent, A^{z-}	Concentrație, M	pH	$k_{DS^-/A^{z-}}$
	Interferenți anorganici		
SO_4^{2-}	10^{-3}	6,0	$1,0\times10^{-5}$
Tripolifosfat	10^{-3}	9,0	$1,0\times10^{-5}$
NO_3^-	10^{-3}	6,0	$4,0\times10^{-4}$
F^-	10^{-3}	6,0	$9,0\times10^{-4}$
Cl^-	10^{-3}	6,0	$7,0\times10^{-4}$
Br^-	10^{-3}	6,0	$4,0\times10^{-4}$
I^-	10^{-3}	6,0	$1,0\times10^{-2}$
$B_4O_7^{2-}$	10^{-3}	8,0	$4,0\times10^{-4}$
$H_2PO_4^-$	10^{-3}	6,0	$6,0\times10^{-4}$
ClO_4^-	10^{-3}	6,0	$1,0\times10^{-3}$
	Interferenți organici		
$EDTA^{2-}$	10^{-3}	8,5	$1,0\times10^{-5}$
$C_2O_4^{2-}$	10^{-3}	6,0	$8,0\times10^{-5}$
Citrat	10^{-3}	7,0	$1,0\times10^{-5}$
CH_3COO^-	10^{-3}	6,0	$4,0\times10^{-4}$
$C_8H_{17}SO_4^-$	10^{-3}	6,0	$5,0\times10^{-4}$
$C_{10}H_{21}SO_4^-$	10^{-3}	6,0	$3,0\times10^{-2}$
$C_{12}H_{25}SO_4^-$	10^{-3}	6,0	1,0
$C_{14}H_{29}SO_4^-$	10^{-4}	6,0	3,8
$H_{16}H_{33}SO_4^-$	10^{-4}	6,0	61,0
$C_{12}H_{25}(C_2H_4O)_3SO_4^-$	10^{-3}	6,0	1,2
$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$	10^{-3}	6,0	41,6

soluție a tensidelor cu radical alchilic mai mic de 12 atomi de carbon, el rămîne tot dodecilsulfat-selectiv. Cînd soluția conține tenside cu radical alchilic mai lung de 12 atomi de carbon, electrodul devine însă alchilsulfat-selectiv. Această comportare a fost semnalată în cazul electrozilor cu membrană lichidă selectivi la tenside pentru prima dată de Ciocan și Anghel [17], însă se pare că ea aparține unui fenomen general electrozilor cu membrană lichidă. Astfel, electrodul ORION calciu-selectiv introdus în soluție de tensidă cationică (Hyamină 1622), devine de 1 000 de ori mai selectiv față de cationul acestui compus decît față de ionii de calciu [18].

Determinarea substanțelor tensioactive anionice din șampoane

După cum se cunoaște, produsele cosmetice sînt amestecuri multicomponente de compuși organici și anorganici. În șampoane se află cantități însemnate de tenside anionice care uneori sînt însoțite și de tenside neionice. De aceea, inițial s-a testat influența exercitată de aditivii frecvent întîlniți în produsele cosmetice asupra dozării potențiometrice a dodecilsulfatului de sodiu și a alcoolilor grași etoxilați și sulfatați (eter sulfați cu masa moleculară egală cu 434). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2. Se observă că nici unul din ingredienții studiați nu interferă practic în analiză. Reproductibilitatea metodei este în general bună, eroarea relativă fiind mai mică de 2%.

În continuare, s-a trecut la analiza unor șampoane conținînd tensidele anionice de tip sulfat, anterior menționate. De asemenea, au fost analizate tensidele anionice care, sub formă de materii prime, intră în compoziția acestor șampoane. Determinarea conținutului de substanță activă a probelor s-a făcut atît prin metoda de titrare potențiometrică, cît și prin metodele de titrare bifazică, respectiv metoda cu albastru disulfin VN — bromură de dimidiu [1—4, 9, 10] și metoda cu albastru de metilen — eosină [11, 12]. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3, în care se poate remarca existența unei bune concordanțe între cele trei metode testate. Totuși, trebuie subliniat faptul că rezultatele potențiometrice sînt mai apropiate ca valoare de cele obținute prin titrare bifazică conform metodei Reid și colaboratorii [1—4, 9, 10], decît prin metoda cu albastru de metilen — eosină [11, 12].

Tabelul 2

INFLUENȚA EXERCITATĂ DE INGREDIENȚII DE CONDIȚIONARE AI ȘAMPOANELOR ASUPRA TITRĂRII POTENȚIOMETRICE A TENSIDELOR ANIONICE *

Nr. crt.	Tensidă anionică	Ingredientul adăugat	Proporția, %	ml sol. 0,004 M Hyamină 1622	Eroare relativă, %
1	Dodecilsulfat de Na	—	—	7,50	—
2	Dodecilsulfat de Na	Rodamină	10	7,49	−0,13
3	Dodecilsulfat de Na	Tartrazină	10	7,50	—
4	Dodecilsulfat de Na	Polietilenglicol	100	7,56	+0,80
5	Dodecilsulfat de Na	Lanolină	150	7,53	+0,40
6	Dodecilsulfat de Na	Stearină	150	7,46	−0,53
7	Dodecilsulfat de Na	Tween 80	200	7,48	−0,27
8	Dodecilsulfat de Na	Span 20	200	7,57	+0,93
9	Eter sulfat	—	—	9,26	—
10	Eter sulfat	Hexaclorofen	0,5	9,32	+0,65
11	Eter sulfat	Cetiol	1,0	9,29	+0,32
12	Eter sulfat	Tinctură vegetală	2,5	9,32	+0,65
13	Eter sulfat	Clorură de sodiu	3,0	9,23	−0,32
14	Eter sulfat	Etanol	15,0	9,25	−0,11

* Valorile raportate reprezintă media a cel puțin cinci determinări individuale

Tabelul 3

DETERMINAREA PRIN DIFERITE METODE A TENSIDELOR ANIONICE DIN ŞAMPOANE ŞI DIN MATERIILE PRIME FOLOSITE LA OBŢINEREA ACESTORA

Nr. crt.	Denumirea produsului	Metoda folosită		
		albastru metilen-Eosină, % S.A.	bromură dimidiu-albastru disulfin VN, % S.A.	titrare potenţiometrică % S.A.
1	Şampon MAGNOLIA cu extract de vegetale (şarja 38)	17,83	17,50	17,28
2	Şampon BOB pentru păr gras (şarja 23, 24 şi 25)	12,42	12,13	12,16
3	Şampon BOB pentru păr uscat (şarja 5)	11,02	10,47	10,75
4	Şampon BOB pentru păr gras (şarja 28 şi 29)	12,09	12,06	12,10
5	Şampon cremă NAPOCA	27,02	25,83	26,02
6	Dodecilsulfat de sodiu (praf)	93,59	92,59	92,91
7	Romestat PE 26 (M = 444)	11,08	10,56	10,48
8	Alcooli graşi sulfataţi polietoxilaţi (M = 434)	29,50	28,91	29,13

Deci, deşi analiza tensidelor anionice din şampoane se face la ora actuală prin titrare bifazică, rezultate la fel de bune se pot obţine şi prin metoda potenţiometrică cu electrodul-membrană dodecilsulfat-selectiv. Aceasta este o metodă simplă, care poate fi executată în laboratoare cu dotare medie, de către personal cu o calificare corespunzătoare. Timpul de lucru sau timpul activ al unei analize este de aproximativ 30 de min., iar timpul pasiv nu depăşeşte 20 de min, astfel încît metoda se înscrie în categoria celor de scurtă durată. În plus, ea nu este supusă erorilor subiective de analiză şi poate fi aplicată chiar şi în cazurile în care metodele clasice de titrare bifazică nu dau rezultate (probe intens colorate, tulburi etc.). De aceea, ar fi de dorit ca pe viitor metoda potenţiometrică să fie introdusă în practica curentă de analiză de către întreprinderile producătoare de produse cosmetice, înlocuind metoda de titrare bifazică pe bază de albastru de metilen—eosină [11, 12], folosită în prezent.

Bibliografie

1. KOENIG, H. şi WALLDORF, E., Fresenius Z. Anal. Chem., **289**, 1978, p. 177.
2. ROSEN, M. J. şi GOLDSMITH, H. A., „Systematic Analysis of Surface Active Agents", ediţia a II-a, 1972, capitolul 5, Wiley-Interscience, New-York.
3. HEINERTH, E., în „Anionic Surfactants Chemical Analysis", Cross, J.T.D., editor, 1977, capitolul 6, Dekker, New York.
4. WICHBOLD, R., „Die Analytik der Tenside", Chemische Werke Hüls, Marl, 1976, p. 18.
5. RUZICKA, J. şi TJELL, J. CHR., Anal. Chim. Acta, **49**, 1970, p. 346.
6. BANKS, C. V. şi O'LAUGHLIN, J. W., Anal. Chem., **29**, 1957, p. 1 412.
7. CHUNG, K. S. şi BEAMISH, F. E., Talanta, **15**, 1968, p. 823.
8. ANGHEL, D. F., Teza de doctorat, Institutul de chimie macromoleculară „Petru Poni", Iaşi, 1980.
9. REID, V. W., LONGMAN, G. F. şi HEINERTH, E., Tenside, **4**, 1967, p. 292.
10. REID, V. W., LONGMAN, G. F. şi HEINERTH, E., Tenside, **5**, 1968, p. 90.
11. LINDNER, K., „Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe", Wissenschaftliche Verlagsgesselschaft, **1**, 1964, p. 1914, Stuttgart.
12. * * * STAS, 11195/1979.
13. MYSELS, K. J. şi MUKERJEE, P., „CMC's of Aqueous Surfactant Systems", N.B.S. Publication, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., **36**, 1971, p. 51.
14. SRINIVASAN, K. şi RECHNITZ, G. A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 1 203.
15. FUJINAGA, T., OKAZAKI, S. şi FREISER, H., Anal. Chem., **46**, 1974, p. 1 842.
16. TANAKA, T., HIIRO, H. şi KAWAHARA, A., Anal. Letters, **7**, 1974, p. 133.
17. CIOCAN, N. şi ANGHEL, D. F., Tenside Deterg., **13**, 1976, p. 188.
18. LLENALDO, R. A., Anal. Chem., **47**, 1975, p. 2 243.

Intrat în redacţie: 12.VIII.1982

recenzii

NENTWIG J., KREUDER M., MORGENSTERN K., Chemistry Made Easy. Part I, Part II. A Programmed Course for Self Instruction. **Chimia pe înţelesul tuturor. Partea I**, 649 pag. Partea a II-a 687 pag. **Curs programat de autoinstruire.** Verlag Chemie, Weinheim. Deerfield Beach, Florida, Basel, 1983.

După cum arată şi subtitlul, cartea, editată în limba engleză, este, de fapt, un curs programat de autoinstruire. Lucrarea este prima traducere într-o limbă străină a cărţii Lehrprogramm Chemie, publicată în anul 1969, sub forma unui text de chimie introductivă, avînd la bază metoda autoinstruirii programate. A programa materialul înseamnă a crea pentru cititor un stimul incitativ şi un mijloc eficace de învăţare. Un text programat cere ca cursantul să străbată o fază, înainte de a trece la următoarea, şi, astfel, conduce la o asimilare intensivă a materialului prezentat. Cursantul este atras într-un joc întrebare-răspuns, în care trebuie să găsească singur soluţia la întrebare, asumîndu-şi prin aceasta controlul asupra performanţei de învăţare. Aceasta îl plasează într-o situaţie asemănătoare sălii de clasă, cu avantajul, suplimentar, că stabileşte singur viteza de înaintare. Succesul prime părţi a lucrării a depăşit aşteptările. După a doua ediţie, care a fost retipărită de mai multe ori, a fost scoasă a treia ediţie revizuită, în anul 1971, cînd apare şi partea a doua, care, bucurîndu-se de acelaşi succes, a reapărut, în 1975, ca ediţie revizuită şi completată. Succesul acestor cărţi în rîndul cititorilor de limbă germană este pus pe seama faptului că toate programele au fost testate temeinic, în clasă şi în teste directe, înainte de a fi, în cele din urmă, publicate. Nu sînt deci simple programe „teoretice", ci mijloace de instruire şi învăţare, ce şi-au dovedit, pe deplin, valoarea în practică, mai bine de 14 ani. Partea I a ediţiei engleze, cuprinde 27 de programe de chimie generală şi anorganică şi 2 programe introductive în chimia organică, iar partea a II-a cuprinde 25 de programe, dintre care 17 sînt afectate chimiei organice. Studiul părţii a II-a, nu presupune cunoaşterea primei părţi. Solicitarea cursantului creşte progresiv, pe măsură ce avansează.

Materialul din fiecare program este împărţit în numeroase unităţi mici sau paragrafe, numerotate. La sfîrşitul fiecărui paragraf, cursantul este solicitat să răspundă la una sau mai multe întrebări, puse cu scopul de a se verifica dacă s-a înţeles conţinutul acelui paragraf. Întrebările implică enunţarea unei formule sau ecuaţii, calcularea unei cantităţi, inserţia unor cuvinte lipsă dintr-o frază, etc. După ce răspunde la întrebări, cursantul e îndrumat să treacă la un alt paragraf, unde urmează să găsească răspunsul corect sau unde orice greşeală făcută este analizată. Numai după acest stadiu se poate trece mai departe pentru a învăţa ceva nou, în acest mod parcurgîndu-se, treptat, toate programele. Ediţia engleză nu diferă substanţial de ediţia germană. Unităţile de măsură utilizate în carte sînt prezentate conform standardelor SI. S-au mai adus unele îmbunătăţiri de text, în special la tratarea legăturii chimice şi a valenţei, a fenomenului de ionizare şi disociere şi la secţiunea referitoare la legătura chimică.

Avînd o destinaţie didactică de autoinstruire, cartea se adresează elevilor şi studenţilor pentru fixarea, în paralel, a cunoştinţelor de chimie şi a celor de limbă engleză. Este utilă, de asemenea, specialiştilor din domeniul chimiei, care doresc să-şi perfecţioneze cunoştinţele de limbă engleză tehnică sau să şi le adapteze corect domeniului de activitate, precum şi celor ce pregătesc lucrări sau prelegeri de specialitate, în limba engleză.

D. ŞOTCĂ

EMIL CORDOŞ
IOAN CĂTINEANU
LUDOVIC SAVICI
ALEXANDRU MORARU
DUMITRU POP
MIHAI ZBUCEA

Un spectrofotometru modular de construcţie românească

C.Z.: 543.42.

Este prezentat ultimul tip de spectrofotometru în vizibil, de concepţie şi construcţie indigenă, SFV-03. Aparatul face parte din categoria spectrofotometrelor cu monofascicul, acoperind domeniul spectral 400—800 nm. SFV-03 are o construcţie modulară fiind uşor de adaptat la aplicaţii noi. Printre calităţile aparatului se numără o bună reproductibilitate şi o deosebită stabilitate a punctelor de 0 % T şi 100 % T.

The latest type of Romanian designed and built spectrophotometer in visible, SFV-03 is presented. The apparatus belongs to the class of monofascicle spectrophotometers covering a spectrum of 400—800 nm. SFV-03 is modularly constructed and can be easily applied to new fields of activity. The apparatus has a good reproductibility and a high stability of the 0 % T and 100 % T points.

Описывается спектрофотометр последнего выпуска в видимой области спектра, собственного производства, SFV-03. Аппарат принадлежит к категории монопучковых спектрофотометров, покрывая спектральную область 400—800 нм. SFV-03 обладает модулярной конструкцией и может быть легко приспособлен к новым применениям. Аппарат отличается хорошей воспроизводимостью и исключительной стабильностью точек 0% T и 100% T.

Metodele de analiză care se bazează pe determinări fotometrice constituie unul din capitolele cele mai voluminoase ale analizei chimice [1]. Importanţa şi cîmpul larg de aplicabilitate a acestor metode sînt ilustrate de faptul că spectrofotometrele, îndeosebi cele în domeniul vizibil, au devenit instrumente de uz curent în toate tipurile de laboratoare care efectuează analize chimice [2]. Construcţia în serie a unor spectrofotometre în domeniul vizibil a început şi în ţara noastră, această lucrare avînd drept scop prezentarea unuia dintre ultimele tipuri, SFV-03, conceput şi construit de autori.

Spectrofotometrul în domeniul vizibil, SFV-03, diferă de tipurile anterioare [3] prin aceea că are o construcţie modulară şi se fabrică în două variante de afişare a rezultatelor, analogic şi digital. În acest fel se asigură o mult mai mare adaptabilitate a aparatului la aplicaţii noi, acestea afectînd numai anumite componente şi, deci, implicînd un minimum de modificări.

Schema optică a spectrofotometrului SFV-03 este de tipul cu monofascicul. Radiaţia luminoasă provenită de la un bec cu filament de wolfram este trecută printr-un monocromator şi de aici într-un compartiment cu cuve, ajungînd în final la fotodetector. Schema-bloc completă a spectrofotometrului este redată în figura 1. Aparatul constă din două module principale, modulul optic şi modulul electronic. Modulul optic are ca piesă principală monocromatorul, pe care sînt apoi ataşate sursa de radiaţie şi compartimentul de cuve, acesta din urmă conţinînd şi fotodetectorul. Modulul electronic cuprinde sistemul de alimentare a sursei, a chopperului, sistemul de măsură şi cel de afişaj.

Modulul optic. Schema generală a modulului optic este redată în figura 2. În partea stîngă a modulului, ataşată de carcasa monocromatorului, se află compar-

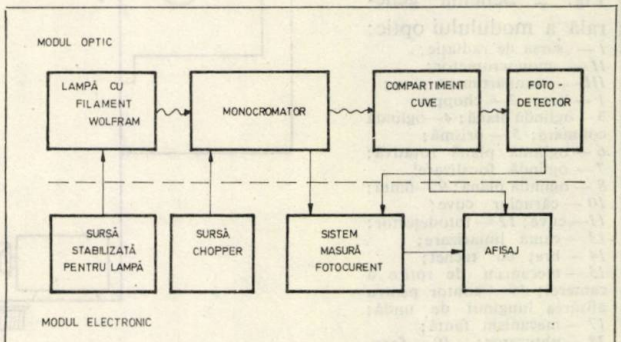


Fig. 1. Schema-bloc a spectrofotometrului SFV-30.

Dr. chim. EMIL CORDOŞ, ing. IOAN CĂTINEANU, dr. chim. LUDOVIC SAVICI, ing. ALEXANDRU MORARU, ing. DUMITRU POP şi ing. MIHAI ZBUCEA, Universitatea „Babeş Bolyai" — Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

tamentul sursei de radiație. Sursa de radiație este un bec cu filament de wolfram, liniar, dispus vertical, avînd o putere de 30 W la 12 V. Sistemul mecanic de fixare a becului dă posibilitatea mișcării de translație după cele trei axe de coordonate și permite, de asemenea, înclinarea înainte și lateral. Pentru a putea plasa filamentul becului în focarul de intrare al monocromatorului, compartimentul sursei este prevăzut cu o serie de repere, care permit poziționarea precisă și rapidă a filamentului față de axa optică a spectrofotometrului.

Monocromatorul are drept element dispersiv o prismă de sticlă flint cu un unghi la vîrf de 60° și cu baza de 60 mm. Colimarea și focalizarea sînt realizate cu ajutorul a două oglinzi concave cu $f =$ 250 mm. Două oglinzi plane direcționează radiația la intrare și ieșire înspre și dinspre oglinzile concave respective. Radiația provenită de la sursă este colimată de către oglinda concavă și trimisă asupra prismei. Radiația care străbate prisma este reflectată de o oglindă plană și trecută din nou prin prismă înspre oglinda focalizatoare. De aici, radiația dispersată se focalizează în planul fantei de ieșire, trece prin compartimentul de cuve și ajunge la fotodetector. Selecționarea lungimii de undă se realizează prin rotirea oglinzii din spatele prismei. Întrucît dispersia prismei este neliniară, rotirea oglinzii se face prin mecanismul de braț cu tachet și camă. Aceasta din urmă este calculată astfel încît să liniarizeze relația dintre lungimea de undă și indicațiile unui contor cuplat la mecanismul de acționare a camei. La intrarea monocromatorului este plasat un chopper, acționat de un motor de curent continuu, format dintr-un disc cu 12 perechi de spații închise și deschise, destinat modulării radiației. Componentele optice: prisma, oglinzile și cuvele au fost confecționate de IOR București după proiectul autorilor.

Compartimentul cuvelor conține un cărucior acționat printr-un mecanism cu cremalieră. Cuvele, avînd lățimea de 10 mm și lungimea de 10 sau 20 mm, se introduc direct în lăcașurile căruciorului. Acesta poate acomoda concomitent patru cuve, prima fiind destinată soluției-martor, iar cealaltă soluției-etalon sau probelor. Poziția căruciorului cu cuve este marcată mecanic, cu ajutorul unui opritor cu arc și bilă și electronic, cu un sistem de contacte care acționează patru diode luminiscente.

Modulul electronic îndeplinește două funcțiuni principale: alimentarea stabilizată a sursei de radiație și măsurarea curentului de fotodetector. Spectrofotometrul este dotat cu două variante de module electronice: numerice sau analogice. În ambele variante, alimentarea sursei se face printr-un montaj avînd la bază un stabilizator de tensiune integrat μA 723 (IPRS Băneasa). Tensiunea nestabilizată, de circa 20 V, este stabilizată prin intermediul unui etaj format dintr-un tranzistor de putere, 2N 3055, și un tranzistor de curent mediu, BD 135 (fig. 3). Montajul are o limitare de curent la scurtcircuit, la o valoare stabilită prin intermediul rezistenței RSC. Valoarea tensiunii de ieșire se reglează cu divizorul format de R_1, P_1 și R_2. Coeficientul de stabilizare are valori sub 0,01% la variații de 10% ale sursei nestabilizate, ceea ce asigură o deosebită constanță a fluxului luminos generat de bec.

Măsurarea curentului de fotodetector implică o operație de modulare-demodulare menită să asigure un drift sub 0,2 mV/h. Modularea fluxului luminos se face cu ajutorul chopperului inclus în interiorul monocromatorului. Sincronizarea cu circuitul de măsură este asigurată de un circuit suplimentar, care include un fototranzistor montat în spatele chopperului și asupra căruia cade o mică parte din radiația incidentă.

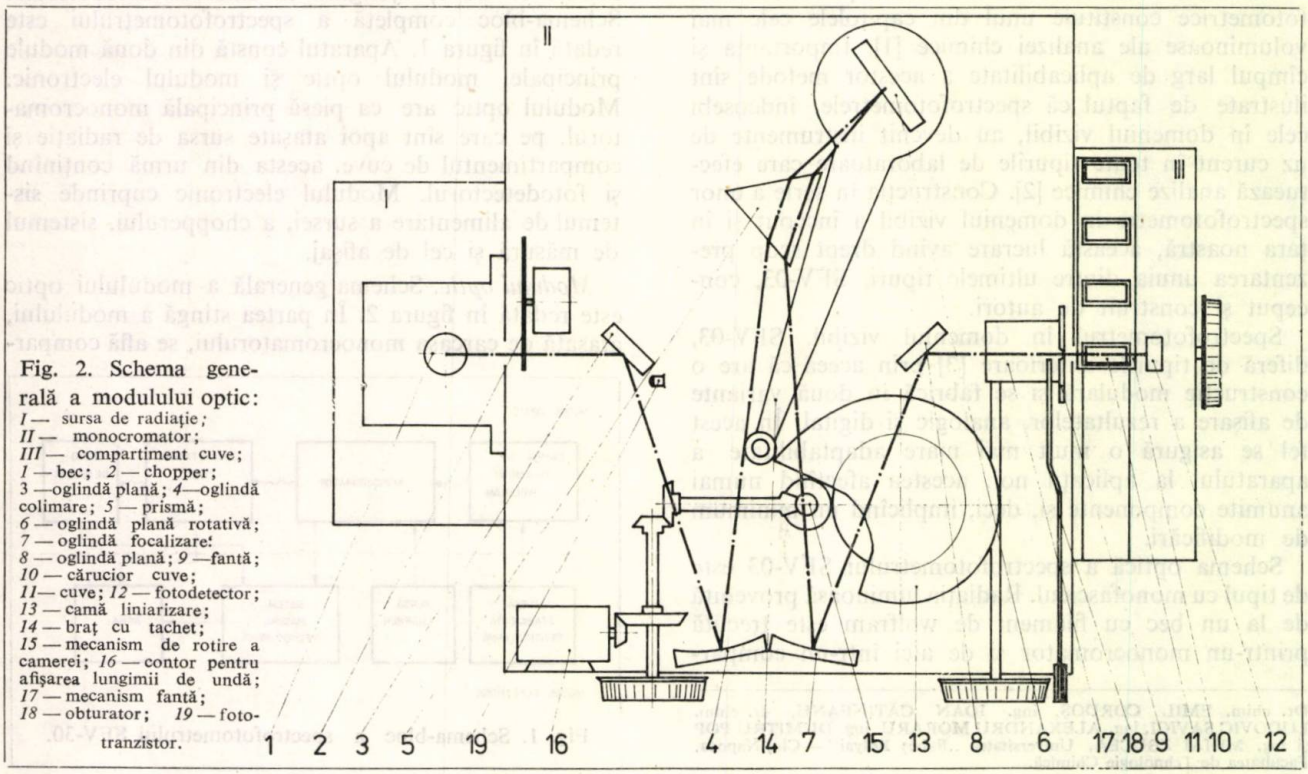


Fig. 2. Schema generală a modulului optic: *I* — sursa de radiație; *II* — monocromator; *III* — compartiment cuve; *1* — bec; *2* — chopper; *3* — oglindă plană; *4* — oglindă colimare; *5* — prismă; *6* — oglindă plană rotativă; *7* — oglindă focalizare; *8* — oglindă plană; *9* — fantă; *10* — cărucior cuve; *11* — cuve; *12* — fotodetector; *13* — camă liniarizare; *14* — braț cu tachet; *15* — mecanism de rotire a camerei; *16* — contor pentru afișarea lungimii de undă; *17* — mecanism fantă; *18* — obturator; *19* — fototranzistor.

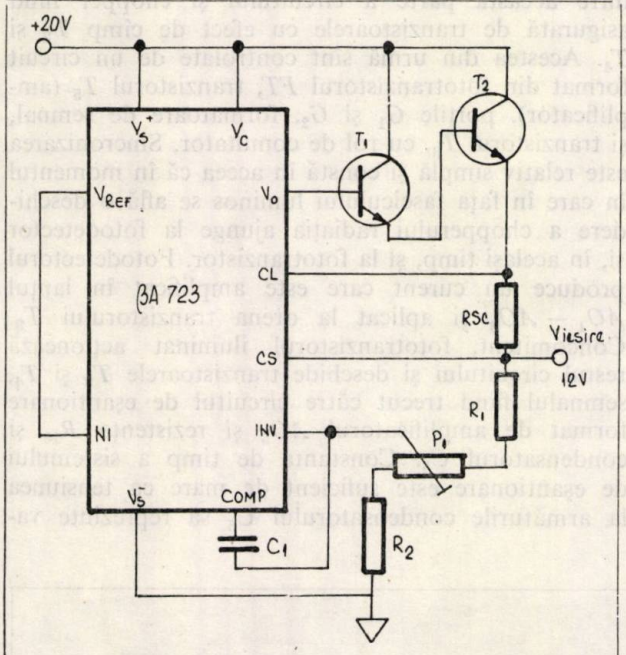


Fig. 3. Schema sursei de alimentare a becului: T_1 — BD 135, T_2 — 2N 3055.

În cazul variantei numerice (fig. 4A), curentul de fotodetector este convertit în tensiune într-un circuit de amplificare şi demodulare, a cărui ieşire furnizează valoarea transmitanţei. Tensiunea de ieşire a acestui circuit poate fi trecută unui circuit de logaritmare analogică, a cărui tensiune de ieşire va corespunde absorbanţei probei. Pentru cazurile unor soluţii care urmează legea Lambert-Beer şi curba de calibrare trece prin origine, este prevăzut un circuit cu amplificare variabilă, care preia tensiunea de la circuitul de absorbanţă şi o amplifică cu un factor, astfel încît valoarea afişată să corespundă numeric concentraţiei.

Cele trei circuite, denumite de transmitanţă, absorbanţă şi concentraţie, pot fi cuplate, după dorinţă, la afişajul numeric prin intermediul unui comutator.

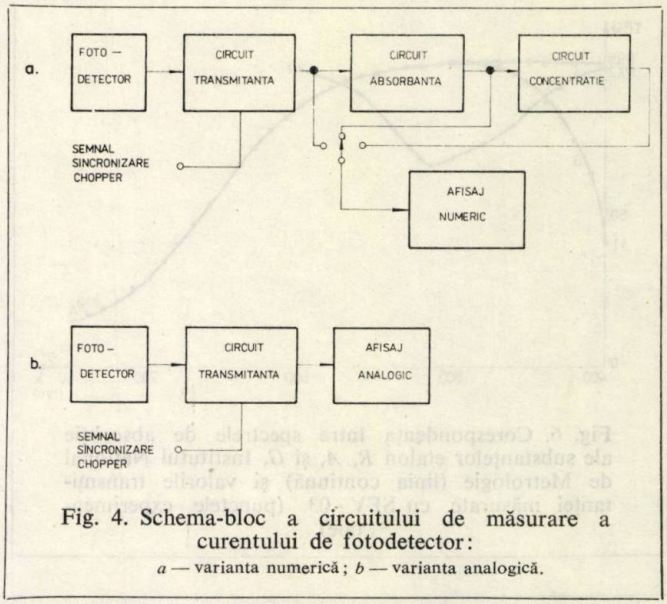


Fig. 4. Schema-bloc a circuitului de măsurare a curentului de fotodetector: *a* — varianta numerică; *b* — varianta analogică.

În cazul sistemului analogic (fig. 4b) circuitul de absorbanţă şi cel de concentraţie lipsesc, instrumentul de măsură (IMD 120, IAEM Timişoara) fiind cuplat, prin intermediul unui releu, la ieşirea circuitului de transmitanţă. Transmitanţa şi absorbanţa se citesc direct pe scala instrumentului de măsură. Un circuit de protecţie decuplează instrumentul, acţionînd asupra releului, în cazul depăşirii curentului maxim (100 μA).

Dintre circuitele de măsură ale modulului electronic va fi prezentat numai circuitul de măsură a transmitanţei. Circuitul de absorbanţă şi cel de concentraţie sînt identice cu acelea ale tipului SFV-02 şi sînt descrise în lucrarea [3].

Circuitul de măsurare a transmitanţei (fig. 5) cuprinde un lanţ de şase amplificatoare operaţionale avînd următoarele funcţiuni. Primul amplificator (AO_1) este un conversor curent-tensiune, care preia curentul generat de fotodetector şi îl amplifică conform relaţiei:

$$U_{01} = (I_F + I_p)R_3 \qquad (1)$$

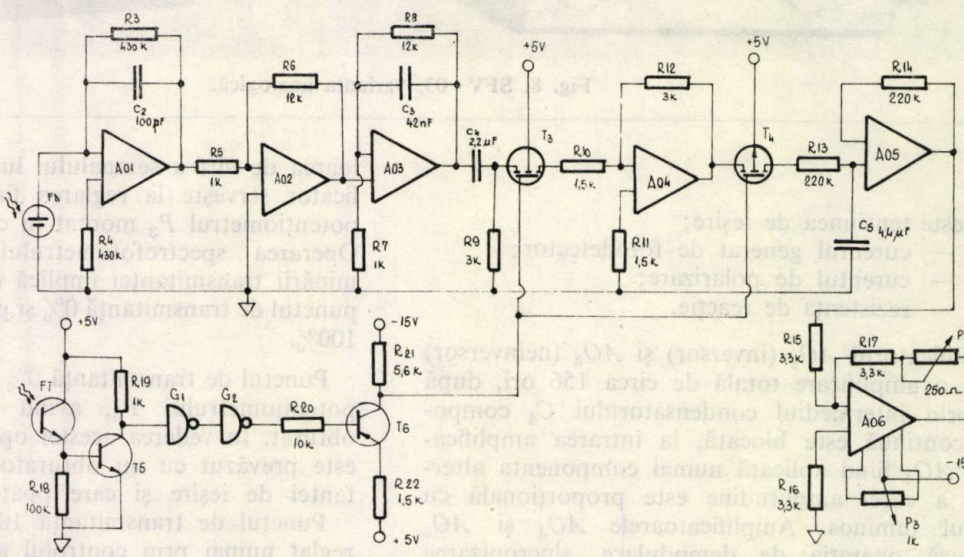


Fig. 5. Schema circuitului de măsurare a transmitanţei: *A01—A06* amplificatoare operaţionale A 741, *FD* — fotodetector ROL 16; *FT* — fototranzistor ROL 31.

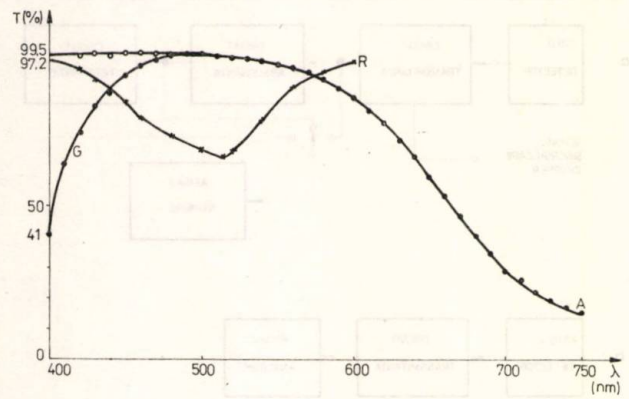


Fig. 6. Corespondența între spectrele de absorbție ale substanțelor etalon *R*, *A*, și *G*, Institutul Național de Metrologie (linia continuă) și valorile transmitanței măsurate cu SFV - 03 (punctele experimentale).

între această parte a circuitului și chopper fiind asigurată de tranzistoarele cu efect de cîmp T_3 și T_4. Acestea din urmă sînt controlate de un circuit format din fototranzistorul *FT*, tranzistorul T_5 (amplificator), porțile G_1 și G_2, formatoare de semnal, și tranzistorul T_6, cu rol de comutator. Sincronizarea este relativ simplă și constă în aceea că în momentul în care în fața fasciculului luminos se află o deschidere a chopperului radiația ajunge la fotodetector și, în același timp, și la fototranzistor. Fotodetectorul produce un curent care este amplificat în lanțul $AO_1 - AO_3$ și aplicat la drena tranzistorului T_3. Concomitent, fototranzistorul iluminat acționează restul circuitului și deschide tranzistoarele T_3 și T_4, semnalul fiind trecut către circuitul de eșantionare format de amplificatorul AO_5 și rezistența R_{13} și condensatorul C_5. Constanta de timp a sistemului de eșantionare este suficient de mare ca tensiunea la armăturile condensatorului C_5 să reprezinte va-

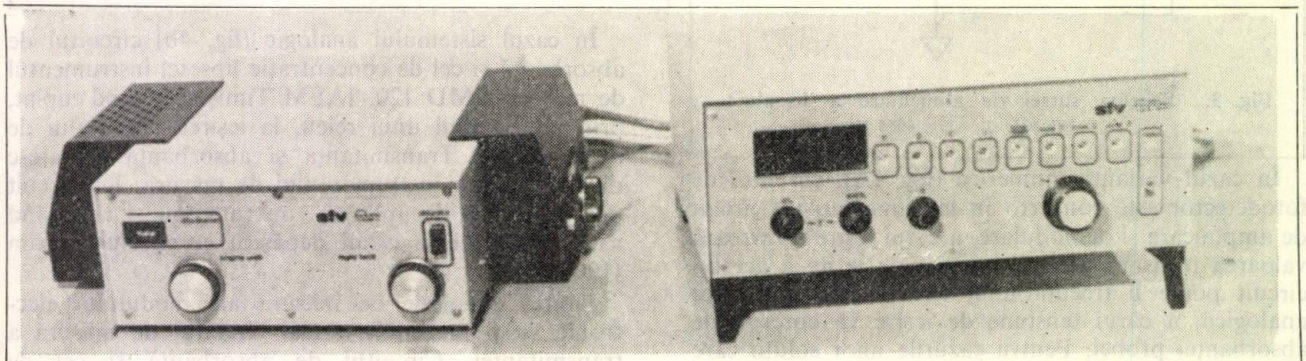


Fig. 7. SFV - 03, varianta numerică.

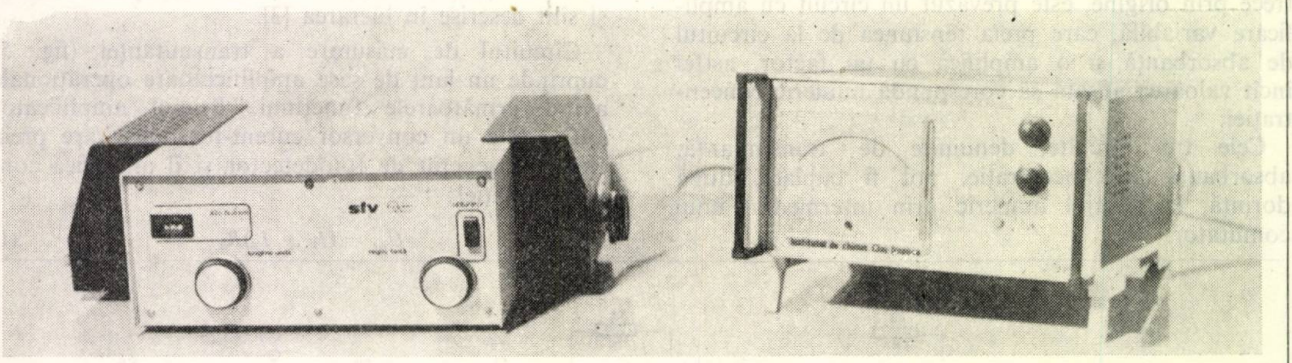


Fig. 8. SFV - 03, varianta analogică.

unde:

U_{01} este tensiunea de ieșire;
I_F — curentul generat de fotodetector;
I_p — curentul de polarizare;
R_3 — rezistența de reacție.

Amplificatorul AO_2 (inversor) și AO_3 (neinversor) asigură o amplificare totală de circa 156 ori, după care, prin intermediul condensatorului C_4 componenta continuă este blocată, la intrarea amplificatorului AO_4 fiind aplicată numai componenta alternativă, a cărei amplitudine este proporțională cu semnalul luminos. Amplificatoarele AO_4 și AO_5 efectuează operația de demodulare, sincronizarea loarea de vîrf a semnalului luminos. Ultimul amplificator servește la reglarea fină a amplificării prin potențiometrul P_3 montat în circuitul de echilibrare. Operarea spectrofotometrului în vederea determinării transmitanței implică două calibrări: pentru punctul de transmitanță 0% și punctul de transmitanță 100%.

Punctul de transmitanță 0% se reglează cu ajutorul potențiometrului P_3, avînd fasciculul de radiație obturat. În vederea acestei operații monocromatorul este prevăzut cu un obturator plasat în apropierea fantei de ieșire și care poate fi acționat manual.

Punctul de transmitanță 100% nu poate fi, însă, reglat numai prin controlul amplificării. Fotodetec-

torul cu siliciu ROL 16 (ICCE București) cu care este dotat spectrofotometrul are o sensibilitate relativă mult mai scăzută în domeniul albastru al spectrului decît în cel roșu. Pe de altă parte, prisma dispersează mult mai bine radiațiile în albastru decît cele în roșu, astfel că, pe o suprafață dată, fluxul radiant în roșu este mult mai intens decît în albastru. Această stare de lucruri, combinată cu curba de emisie a sursei, care are limita inferioară de emisie la circa 380—400 nm, face ca sensibilitatea generală a spectrofotometrului să fie de circa 1 000 ori mai mare în domeniul roșu decît cel albastru. Pentru a permite un control al semnalului în această plajă largă și menținerea unui raport semnal-zgomot optim, cît și pentru a asigura o bandă spectrală convenabilă, monocromatorul este dotat la ieșire cu o fantă reglabilă. Aceasta constituie reglajul brut al punctului de transmitanță 100%, cu potențiometrul P_2 urmînd să se facă numai reglajul fin.

Pentru varianta numerică, sistemul de afișare a rezultatului este constituit dintr-un panelmetru digital cu 3 1/2 cifre și un convertor analog-digital de tip bipolar, cu dublă pantă, corecție de zero și indicator de depășire a domeniului de măsură.

Varianta analogică este dotată cu un instrument de 100 μA (IAEM Timișoara) clasă 1, cu scala gradată în diviziuni de transmitanță și absorbanță.

Sistemul electronic permite afișarea transmitanței cu o eroare mai mică de 1%, cu o reproductibilitate de ±0,5%. Eroarea de conversie a transmitanței în absorbanță, la varianta numerică este mai mică decît 0,005 unități absorbanță, iar reproductibilitatea afișării absorbanței se înscrie într-un interval de eroare sub 0,003 unități absorbanță. Varianța pe timp de o oră a valorii afișate pentru transmitanță este mai mică decît 2%.

În ceea ce privește partea optică, intervalul spectral de lucru este 400—800 nm, cu o eroare admisă de afișare a lungimii de undă sub 5 nm. Eroarea reală este mai mică, întrucît la construcția camei de liniarizare se utilizează peste 30 linii spectrale, eroarea de lucru în această operație fiind sub 1 nm. Exactitatea cu care se afișează lungimea de undă poate fi ilustrată de corespondența dintre spectrele de absorbție a trei soluții-etalon: *R*, *G*, și *A* (Institutul Național de Metrologie, București) și valorile transmitanței măsurate cu SFV-03. Rezultatele sînt date în figura 6, prin linia continuă fiind reprezentate spectrele de absorbție a soluțiilor etalon, iar prin punctele — datele obținute experimental cu SFV-03. După cum se poate constata, corespondența este foarte bună.

Aspectul general al spectrofotometrului SFV-03 este redat în figura 7, varianta numerică, și figura 8, varianta analogică.

Aparatul este în uz curent în cîteva laboratoare din țară.

Bibliografie

1. STROBEL, H. A., Chemical Instrumentation, Addison-Wesley, Reading, Mass, 1973, p. 702.
2. DUCLOS, J., Internat. Lab., **11**, nr. 1, 1981, p. 91.
3. CORDOS, E., MILEA, I., SAVICI, L., CĂTINEANU, I. și POP, D., Studia Univ. „Babeș-Bolyai" (sub tipar).

Intrat în redacție: 4.VII.1983

recenzii

* * * Analytikum — Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen. 5., durchgesehene Auflage. **„Analytikum" — Metodele chimiei analitice și bazele lor teoretice. Ediția a cincea, revăzută.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1981, 616 pag.

Progresul rapid, din ultimii cincizeci de ani, al chimiei analitice, caracterizat, îndeosebi, prin dezvoltarea metodelor fizico-chimice și fizice, alături de metodele chimice de analiză, — dar fără posibilitatea înlocuirii totale a unora prin celelalte, fiecare furnizînd informații specifice, a condus la o multitudine de metode analitice și de variante, a căror aplicare impune însușirea temeinică, obligatorie, a cunoștințelor fundamentale de chimie, de fizică și de tehnica măsurării mărimilor celor mai diverse, iar pentru înțelegerea și stăpînirea deplină a chimiei analitice, este necesară, acum mai mult ca oricînd, asimilarea tuturor cunoștințelor fundamentale teoretice. În acest sens, colectivul de autori ai cărții a insistat asupra bazelor teoretice, ca fundamentare științifică a chimiei analitice, revăzînd, critic, în întregime, ediția a patra a cărții. Pentru limitarea volumului actualei ediții, autorii au selectat materialul, cu deosebită grijă, iar pentru stimularea interesului pentru studiul individual, au introdus numeroase referințe bibliografice. Toate capitolele ediției a patra au fost prelucrate, iar o parte dintre ele scrise, parțial, din nou, cum sînt, de exemplu, capitolele despre metode de separare, despre modul de a formula și de a realiza o cercetare analitică și despre evaluarea rezultatelor analizelor. Au fost introduse capitole noi, la spectroscopia NMR cu C^{13}, la metodele de difracție, în special, la difracția Roentgen, la tehnicile speciale de voltametrie și la utilizarea calculatoarelor, în chimia analitică. Autorii au urmărit ca, prin prelucrarea materialelor, să scoată în evidență legătura dintre proprietățile substanțelor și metodele aplicate, mai ales la metodele fizice, și să demonstreze că, în ciuda introducerii metodelor fizice, a matematizării și tehnicizării crescînde, chimia analitică rămîne o disciplină de specialitate a chimiei, cu un grad mereu crescînd de independență și de legități specifice. Cartea cuprinde zece părți: 1) bazele procedeelor analitice, 2) metode bazate pe reacții chimice, 3) metode electroanalitice, 4) spectroscopie aplicată, 5) metode bazate pe difracție, 6) metode radiometrice, 7) metode de separare, 8) metode matematice în chimia analitică, 9) aspecte ale automatizării și 10) „problema" analitică — cum se formulează și se realizează cercetarea analitică a unui material oarecare. Cartea se încheie cu un index alfabetic de subiecte, pe 11 pagini, cu cîte două coloane fiecare. Cartea poate fi folosită ca excelent manual de referință de către specialiștii din cele mai diferite domenii și sectoare de activitate, întrucît chimia analitică oferă omului de știință informații despre combinațiile noi, tehnologului indicații privind conducerea corectă a procesului de producție, iar economistului criterii științifice pentru evaluarea calității produselor.

M. GHERMAN

STELA PĂSĂRIN
ADRIANA NICULESCU
ȘTEFAN CURCĂNEANU
EMILIAN GEORGESCU

Fază staționară indigenă utilizată în cromatografia pe strat subțire pentru controlul purității N-metilcarbamatului de 1-naftil (Oltitox)

C.Z.: 543.544: 547.659.2

Lucrarea descrie utilizarea produsului indigen Amosil (silice coloidală atomizată) ca fază staționară în evaluarea impurităților din produsul „Oltitox" prin cromatografie pe strat subțire. Rezultatele obținute recomandă utilizarea produsului Amosil în astfel de determinări.

The paper reports the using of the Amosil product (colloidal atomized silice) as a stationary phase in the impurities evaluation from "Oltitox" by thin-layer cromatography. The results recommend the using of the Amosil product for such determinations.

Работа описывает применение продукта собственного производства Amosil (атомизированный коллоидный кремнезем) в качестве стационарной фазы при оценке примесей в продукте „Oltitox" с помощью тонкослойной хроматографии. Полученные результаты рекомендуют применение продукта Amosil для таких анализов.

Obținerea pe scară industrială a N-metilcarbamatului de 1-naftil (Oltitox) a necesitat adoptarea unei metode de control al purității acestui pesticid. Se impune un control riguros al concentrației impurităților din Oltitox, întrucît unele dintre aceste impurități implică inconveniente în utilizarea acestuia.

În ultimul timp, cromatografia pe strat subțire s-a impus ca metodă de separare a diferitelor clase de compuși, datorită faptului că este o metodă accesibilă, rapidă, sensibilă, reproductibilă și aplicabilă la un număr foarte mare de componenți.

Astfel, prin cromatografia pe strat subțire s-au separat și analizat substanțe din cele mai diferite clase: acizi sulfonici [1, 8], medicamente [2, 10, 11, 13, 15], aminoacizi [3, 18], amine și amide [4—6], fenoli [7, 9, 19], pesticide [14, 16], complecși cu metale [12].

Cromatografia pe strat subțire a mai fost utilizată pentru controlul purității N-metilcarbamatului de 1-naftil de către Iohan și Zugrăvescu [16], care au folosit ca fază staționară folii de silicagel G — Polygram Sil G și pastă pe bază de silicagel G.

Scopul acestei lucrări este de a pune în valoare o nouă fază staționară, indigenă, pentru cromatografia pe strat subțire. Lucrarea prezintă rezultatele utilizării produsului Amosil (silice coloidală atomizată de înaltă puritate) ca fază staționară în determinarea purității Oltitoxului prin cromatografie pe strat subțire.

Chim. STELA PĂSĂRIN, biolog ADRIANA NICULESCU, dr. ing. ȘTEFAN CURCĂNEANU și dr. chim. EMILIAN GEORGESCU, Centrul de Cercetări — Rm. Vîlcea.

Amosilul se obține dintr-o soluție coloidală de silice de înaltă puritate, stabilizată prin adaos de amoniac [17]. Produsul se usucă prin atomizare și se prezintă sub forma unei pulberi albe cu *p*H neutru.

Produsul astfel obținut are o granulație mai mare decît cea necesară utilizării lui ca fază staționară în cromatografie pe strat subțire și s-a adus în condițiile de granulație necesare prin măcinare într-o moară cu bile.

Pentru testarea produsului Amosil ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire pentru controlul purității Oltitoxului, s-au efectuat analize comparative pe straturi de silicagel G și Amosil în trei faze mobile.

Partea experimentală

Principiul metodei

Pentru separarea prin această metodă a impurităților din Oltitox s-a utilizat tehnica adsorbției diferențiate pe o fază staționară într-o fază mobilă. Punerea în evidență s-a realizat prin detectare cu un reactiv de culoare.

Materiale utilizate

Aparate de tras plăci, fabricat la Institutul de chimie Cluj-Napoca.

— Camera N pentru developare.
— Plăci de sticlă de 20×20 cm.
— Cloroform, benzen
— Silicagel G, Amosil
— Iod
— Etaloane:

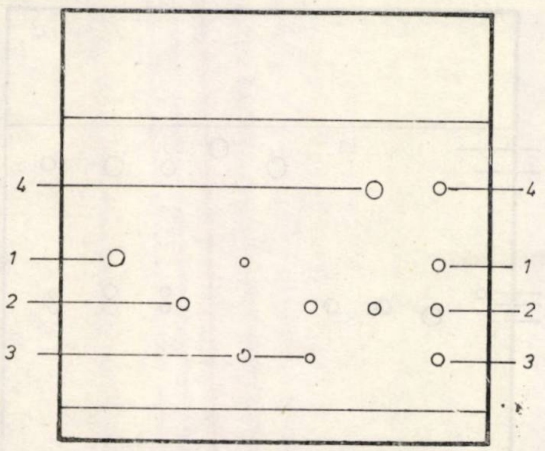


Fig. 1. Separarea unui amestec sintetic:
1 — 1 naftol; *2* — 2-naftol; *3* — N-metilcarbamat de 1-naftil şi N-metilcarbamat de 2-naftil; *4* — cloroformiat de 2-naftil.

—1-naftol, soluţie 0,01% în cloroform, pe domeniul 1—10 μl;

—2-naftol, soluţie 0,01% în cloroform, pe domeniul 1—10 μl;

— N-metilcarbamat de 1-naftil, soluţie 2% în cloroform, pe domeniul 5—10 μl;

—N-metilcarbamat de 2-naftil, soluţie 1% în cloroform, pe domeniul 1—10 μl;

— carbonat de di-1-naftil, soluţie 0,01% în cloroform, pe domeniul 1—10 μl;

— carbonat de di-2-naftil, soluţie 0,01 în cloroform, pe domeniul 1—10 μl;

— Oltitox, soluţie 2% în cloroform, pe domeniul 5—10 μl.

Modul de lucru

Faza staţionară: s-au folosit două faze staţionare: silicagel G şi Amosil.

Pasta de silicagel, obţinută din 30 g silicagel G şi 30 ml apă, de aplică pe plăci de sticlă (20×20 cm) cu ajutorul aparatului de întins plăci. Stratul, cu grosimea de 0,25 mm, s-a tras cu 24 de ore înainte de analiză.

Pasta de Amosil pentru tras plăcile se obţine în acelaşi mod cu pasta de silicagel G. Amosilul fără liant dă straturi cu o stabilitate mecanică scăzută. Un adaos de 10% sulfat de calciu în Amosil conferă stratului rezistenţa mecanică necesară unui suport de bună calitate.

Faza mobilă. Ca fază mobilă s-a utilizat cloroform, benzen şi amestec de cloroform : benzen 1:1.

Tehnica de migrare. S-a folosit tehnica de migrare ascendentă, unidimensională, eluînd de două ori pentru a realiza o separare bună. Separarea se face în camera N, în atmosferă saturată cu vaporii eluentului.

Detectarea. După eluare, placa se usucă în etuvă aproximativ 30 min, şi apoi se introduce în atmosferă cu vapori de iod, pentru vizualizarea zonelor (spoturilor). Operaţia de expunere la vapori de iod durează aproximativ 15 min.

Pentru stabilirea condiţiilor de lucru la separarea impurităţilor cu radicalul naftil din Oltitox pe placă cu suport de silicagel G, s-au aplicat soluţii-etalon de 1-naftol, 2-naftol, N-metilcarbamat de 1-naftil,

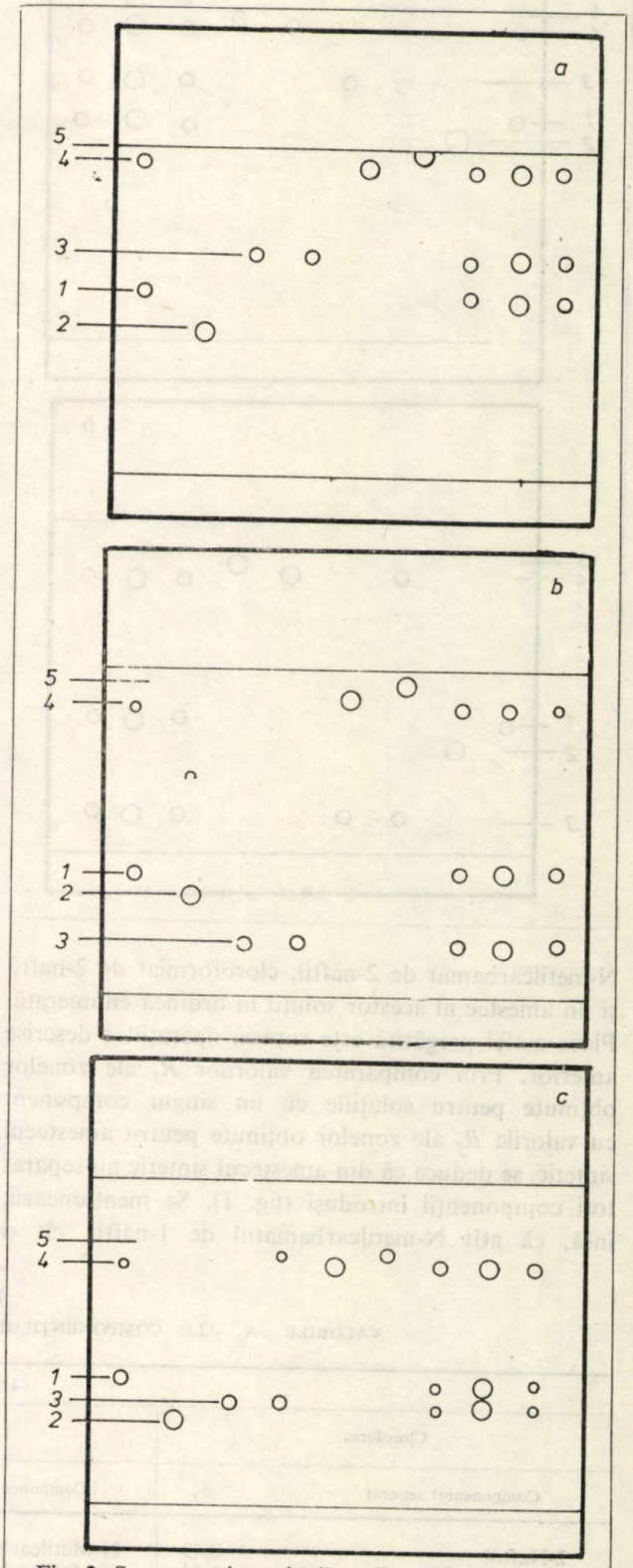


Fig. 2. Separarea impurităţilor din Oltitox pe fază staţionară Silicagel G şi faza mobilă:
a — cloroform; *b* — benzen; *c* — cloroform : benzen 1:1; *1* — 1-naftol; *2* — 2-naftol; *3* — N-metilcarbamat de 1-naftil şi N-metilcarbamat de 2-naftul; *4* — carbonat de di-1-naftil; *5* — carbonat de di-2-naftil.

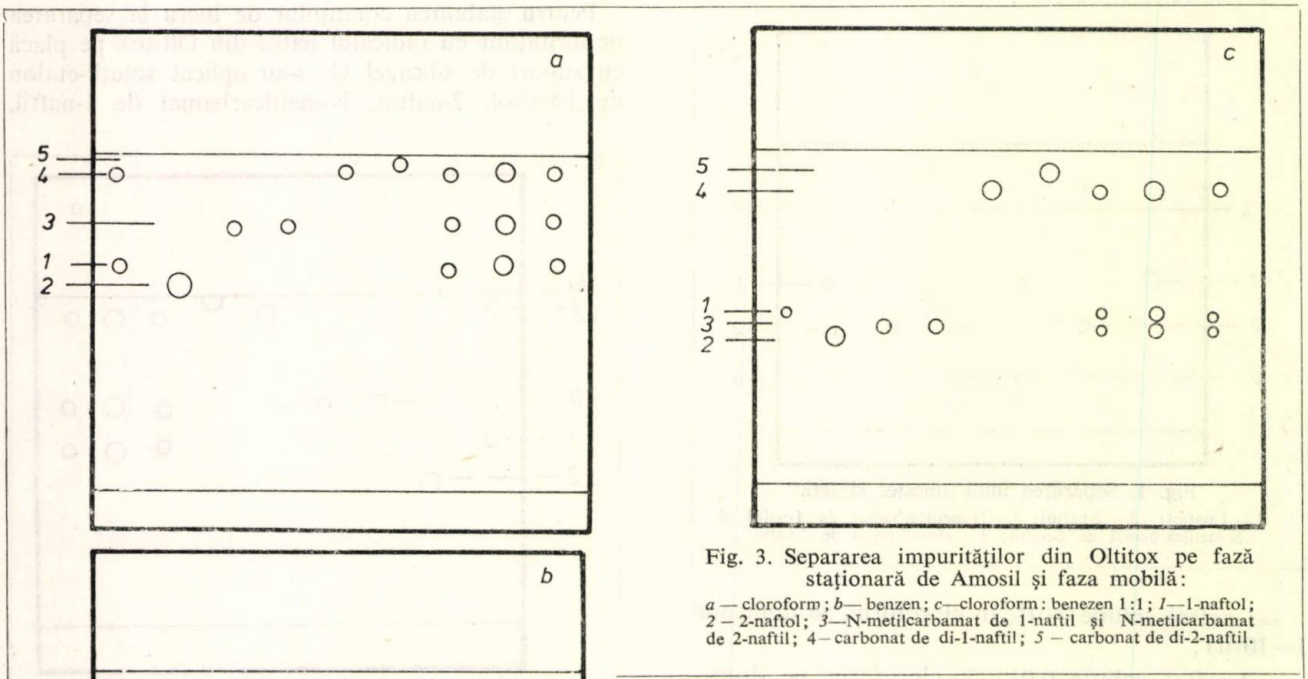


Fig. 3. Separarea impurităţilor din Oltitox pe fază staţionară de Amosil şi faza mobilă:
a — cloroform; *b*— benzen; *c*—cloroform: benezen 1:1; *1*—1-naftol; *2* — 2-naftol; *3*—N-metilcarbamat de 1-naftil şi N-metilcarbamat de 2-naftil; 4 — carbonat de di-1-naftil; *5* — carbonat de di-2-naftil.

N-metilcarbamat de 2-naftil, cloroformiat de 2-naftil şi un amestec al acestor soluţii în ordinea enumerată. Placa astfel pregătită este supusă operaţiilor descrise anterior. Prin compararea valorilor R_f ale zonelor obţinute pentru soluţiile cu un singur component cu valorile R_f ale zonelor obţinute pentru amestecul sintetic, se deduce că din amestecul sintetic au separat toţi componenţii introduşi (fig. 1). Se menţionează, însă, că atît N-metilcarbamatul de 1-naftil, cît şi N-metilcarbamatul de 2-naftil migrează la aceeaşi valoare R_f pe ambele faze staţionare.

Pentru testarea performanţelor de separare a impurităţilor din Oltitox pe Amosil, s-au aplicat în paralel, pe plăci cu suport de silicagel G şi pe plăci cu suport de Amosil, soluţii etalon de 1-naftol, 2-naftol, N-metilcarbamat de 1-naftil, N-metilcarbamat de 2-naftil, carbonat de di-1-naftil, carbonat de di-2-naftil ca repere pentru impurităţi şi o soluţie de Oltitox fabricat industrial, în ordinea enumerată.

Rezultate şi discuţii

Pe plăcile cu fază staţionară de silicagel G (fig. 2), produsul Oltitox a fracţionat în trei componenţi în fiecare din cele trei faze mobile: cloroform (fig. 2a), benzen (fig. 2b), cloroform : benzen 1:1 (fig. 2c). Prin compararea valorilor R_f ale reperelor cu valorile R_f ale zonelor scindate din proba Oltitox (tabelul 1) cei trei componenţi separaţi corespund N-metilcarbamatului de 1-naftil, 1-naftolului şi carbonatului de di-1-naftil.

Pe plăcile cu fază staţionară de Amosil (fig. 3), s-au aplicat aceleaşi soluţii, în aceeaşi ordine, utili-

Tabelul 1

VALORILE R_f ALE COMPONENŢILOR SEPARAŢI PE SUPORT DE SILICAGEL G

Faza mobilă					
Cloroform		Benzen		Cloroform : benzen 1 : 1	
Componentul separat	R_f	Componentul separat	R_f	Componentul separat	R_f
2-Naftol	0,43	N-Metilcarbamat de 1-naftil	0,15	2-Naftol	0,25
1-Naftol	0,54	N-Metilcarbamat de 2-naftil	0,15	N-Metilcarbamat de 1-naftil	0,31
N-Metilcarbamat de 1-naftil	0,67	2-Naftol	0,31	N-Metilcarbamat de 2-naftil	0,31
N-Metilcarbamat de 2-naftil	0,67	1-Naftol	0,36	1-Naftol	0,38
Carbonat de di-1-naftil	0,94	Carbonat de di-1-naftil	0,89	Carbonat de di-1-naftil	0,72
Carbonat de di-2-naftil	0,96	Carbonat de di-2-naftil	0,94	Carbonat de di-2-naftil	0,77

Tabelul 2

VALORILE R_f ALE COMPONENȚILOR SEPARAȚI PE SUPORT DE AMOSIL

Faza mobilă					
cloroform		benzen		cloroform: benzen 1:1	
Componentul separat	R_f	Componentul separat	R_f	Componentul separat	R_f
2-Naftol	0,58	N-Metilcarbamat de 1-naftil	0,10	2-Naftol	0,40
1-Naftol	0,65	N-Metilcarbamat de 2-naftil	0,10	N-Metilcarbamat de 1-naftil	0,45
N-Metilcarbamat de 1-naftil	0,77	2-Naftol	0,29	N-Metilcarbamat de 2-naftil	0,45
N-Metilcarbamat de 2-naftil	0,77	1-Naftol	0,36	1-Naftol	0,49
Carbonat de di-1-naftil	0,92	Carbonat de di-1-naftil	0,81	Carbonat de di-1-naftil	0,85
Carbonat de di-2-naftil	0,96	Carbonat de di-2-naftil	0,85	Carbonat de di-2-naftil	0,90

zînd aceleași faze mobile: cloroform (fig. 3a), benzen (fig. 3b), cloroform : benzen 1:1 (fig. 3c). Pe suport de Amosil proba Oltitox a scindat în trei componenți corespunzînd, de asemenea, N-metilcarbamatului de 1-naftil, 1-naftolului și carbonatului de di-1-naftil. Valorile R_f pentru separarea pe Amosil sînt redate în tabelul 2.

Impuritățile separate din proba Oltitox studiată sînt 1-naftolul și N-metilcarbamatul de 1-naftil. Pe ambele faze staționare fracționarea și distanțarea componenților sînt suficiente pentru a permite identificarea și determinarea lor cantitativă.

Performanța de separare a impurităților din Oltitox pe suport de Amosil este similară performanței de separare a acelorași impurități pe suport de silicagel G, în cadrul aceleiași faze mobile. Distanța parcursă de frontul eluentului s-a menținut constantă la fiecare eluent, pentru fiecare din cele două faze staționare. Timpul de separare pe ambele suporturi este de aproximativ 50—60 min. Componenții separați pe Amosil sînt repartizați în spoturi compacte. Valorile R_f ale zonelor separate pe suport de Amosil sînt comparabile cu valorile R_f ale zonelor separate pe suport de silicagel G, astfel încît se poate afirma că pentru produsele testate, produsul Amosil are o capacitate de separare similară cu cea a silicagelului G.

Concluzii

Din testele de separare prin cromatografie în strat subțire a produsului Oltitox s-a constatat că utilizarea Amosilului ca fază staționară conduce la rezultate similare cu acelea obținute prin utilizarea silicagelului G.

Produsul Amosil poate înlocui cu succes silicagelul G, cea mai răspîndită fază staționară utilizată în cromatografia pe strat subțire și în determinarea altor substanțe. În sprijinul celor afirmate se menționează că rezultate preliminare indică posibilitatea utilizării Amosilului ca fază staționară în cromatografia pe strat subțire pentru separarea unor amestecuri de amine, pesticide etc.

Bibliografie

1. NEAMȚIU, I., Rev. Chim., **26**, nr. 3, 1975, p. 621.
2. CUREA, E. și FĂGĂRĂȘAN, M., Rev. Chim., **27**, nr. 8, 1976, p. 723.
3. CONSTANTINESCU, A. și LITEANU, C., Rev. Chim., **27**, nr. 10, 1976, p. 906.
4. LITEANU, C., IANCU, G. și NAȘCU, H., Rev. Chim., **27**, nr. 11, 1976, p. 995.
5. DARADICS, L., Rev. Chim., **28**, nr. 11, 1977, p. 1 098.
6. HODIȘAN, T., MĂRUȚOIU, C. și BRENDEA, Z., Rev. Chim., **29**, nr. 2, 1978, p. 176.
7. TEODORESCU, V., POPESCU, R. și GLODEANU, E., Rev. Chim., **29**, nr. 6, 1978, p. 586.
8. LANGFELD, H. W. și DAN, I., Rev. Chim., **29**, nr. 9, 1978, p. 873.
9. GOCAN, S. și KONNERT, C., Rev. Chim., **30**, nr. 1, 1979, p. 1 982.
10. CONSTANTINESCU, T., BUDRUGEAC, S., BOROȘ, O. și POPA, E., Rev. Chim., **30**, nr. 11, 1979, p. 1 136.
11. HODIȘAN, T., SÎRBU, C. și NAȘCU, H., Rev. Chim., **31**, nr. 4, 1980, p. 383.
12. PARAIRA, M., Rev. Chim., **31**, nr. 6, 1980, p. 595.
13. CONSTANTINESCU, T., BUDRUGEAC, S. și BOROȘ, O., Rev. Chim., **31**, nr. 7, 1980, p. 696.
14. GOCAN, S. și MĂRUȚOIU, C., Rev. Chim., **32**, nr. 2, 1981, p. 166.
15. BALICA, G., BRAȘOVEANU, L., PETRESCU, V. și POPESCU, E., Rev. Chim., **32**, nr. 7, 1981, p. 690.
16. IOHAN, F. și ZUGRĂVESCU, M., Rev. Chim., **28**, nr. 9, 1977, p. 889.
17. * * * Bioxid de siliciu pentru catalizatori, Lucrare de cercetare, ICECHIM, C.C.F., 1981.
18. SÎRBU, C., HODIȘAN, T. și MĂRUȚOIU, C., Rev. Chim., **31**, nr. 3, 1980, p. 288.
19. SÎRBU, C., PERȘA, D. și HODIȘAN, T., Rev. Chim. **33**, nr, 3, 1982, p. 271.
20. PELLONI TAMAȘ, V. și IOHAN, F., Cromatografia în strat subțire, Ed. Tehnică, București, 1971.

Intrat în redacție: 30.VIII.1982

MARIA NEMEŞ
FRANCISC GOLUMBIOSCHI
IOAN RĂDOI

Metoda coulometrică pentru aprecierea comportării la coroziune a unor aliaje de plumb

C.Z.: 543.257.5: 620.193; 669.45

Se prezintă o nouă metodă de determinare coulometrică a comportării la coroziune a unor aliaje de plumb în mediu de acid sulfuric. Se prezintă particularităţile metodei pentru cazul de faţă ca şi rezultatele experimentale pentru un număr de şapte aliaje. Valorile obţinute se compară cu valorile obţinute prin metoda gravimetrică şi cea bazată pe calcularea gradului de pasivare.

The paper presents o new coulometric method for the evaluation of the corrosion rezistance of some lead alloys in sulphuric acid medium. The peculiarities of the method as applied to the present case, as well as the experimental results for a number of seven alloys are presented. The obtained values are compared with the ones obtained through the gravimetric method and the method based on the evaluation of the passivation degree.

В работе представлен новый метод кулометрического определения поведения некоторых сплавов свинца при коррозии в сернокислотной среде. Описываются особенности метода в данном случае, а также экспериментальные результаты для семи сплавов. Полученные данные сопоставляются с данными, полученными гравиметрическим методом и на основе расчета степени пассивации.

Produsul de coroziune al plumbului şi aliajelor sale în soluţie de acid sulfuric este sulfatul de plumb, care se depune pe metal sub forma unui film protector, plasînd astfel potenţialul unei probe imediat după imersiune în domeniul de potenţial caracteristic stării pasive [1].

Cantitatea de metal corodată poate fi determinată nu numai prin metoda clasică, gravimetrică, din diferenţa de greutate a probei înainte şi după expunere, ci şi coulometric, din cantitatea de electricitate necesară reducerii filmului, în urma polarizării probei la un potenţial adecvat [2]. Asigurînd condiţia ca filmul să fie compact, de compoziţie unitară şi cunoscută, cantitatea de metal corodat ce formează filmul pe unitatea de suprafaţă va rezulta din legea lui Faraday.

Această metodă, introdusă de Evans şi Bannister în 1929, pentru determinarea filmului de iodură de argint pe argint, extinsă apoi pentru multe alte filme [3—6], foloseşte un curent de reducere constant, obţinut printr-un montaj galvanostatic, astfel încît singura mărime ce trebuie determinată este timpul necesar reducerii complete a substanţei filmului. Acesta este indicat de un punct de inflexiune în curba potenţial—timp a electrodului de lucru.

Avîndu-se în vedere că pot fi măsurate cu precizie valori foarte mici ale curentului, această metodă permite determinarea unor cantităţi de produs de coroziune mult mai mici, decît ar fi posibil prin determinări gravimetrice. În acest fel, metoda coulometrică permite determinarea cantităţii de metal corodat pentru timpi mai scurţi, decît permite metoda gravimetrică.

Desigur, nu în toate cazurile valori ale vitezei de coroziune determinate pentru timpi scurţi (prin metoda coulometrică) pot fi extrapolate la timpi lungi. Numai prin efectuarea unor determinări comparative se poate stabili în ce măsură este valabilă o asemenea extrapolare.

Deoarece în literatură nu este semnalată aplicarea metodei coulometrice pentru determinarea coroziunii plumbului, în această lucrare este aplicată această metodă, uşor modificată, şi pentru determinarea coroziunii plumbului şi a unor aliaje ale lui în soluţie de acid sulfuric.

Principiul metodei, aşa cum a fost aplicată, se referă la următoarele:

Din voltamogramele prezentate în lucrarea anterioară [1] reiese că filmul de sulfat de plumb poate fi redus prin plasarea probei la potenţiale mai negative decît potenţialul de echilibru, ε_{ech}. Numai că prin aceasta (situarea probei de exemplu la -1100 mV*)

Dr. ing. MARIA NEMEŞ, dr. ing. FRANCISC GOLUMBIOSCHI şi dr. ing. IOAN RĂDOI, Institutul politehnic „Traian Vuia" Timişoara. Facultatea de tehnologie chimică.

* Faţă de electrodul de referinţă Hg/Hg_2SO_4, H_2SO_4 ($a = 1$), notat ESHg, la care se raportează toate potenţialele din acest studiu şi care are potenţialul +615 mV (ENH).

se produce nu numai reducerea filmului de sulfat de plumb, ci şi — în paralel, pe suprafaţă metalică proaspăt apărută — degajarea hidrogenului, cu formarea unui strat de hidrogen adsorbit (poate chiar hidrură). Degajarea hidrogenului se observă macroscopic, iar formarea stratului de hidrogen adsorbit se dovedeşte prin faptul că prin probele menţinute la acest potenţial de —1100 mV, după un curent iniţial foarte mare, care scade exponenţial şi care corespunde reducerii stratului de $PbSO_4$, continuă să treacă un curent mic, dar finit, care corespunde formării stratului de „hidrură" (fig. 1).

Existenţa acestui strat de „hidrură" se dovedeşte şi mai concludent prin aceea că o probă prin care a trecut acest curent de formare a „hidrurii" nu va mai prezenta aceeaşi comportare ca la imersiune, ilustrată prin comportarea potenţialului. Potenţialul probei în momentul imersiunii se va plasa în domeniul pasiv [1], continuînd să se deplaseze în timp spre valori mai pozitive (fig. 2a), în timp ce proba prin care a trecut curentul de formare a „hidrurii" îşi va menţine potenţialul în domeniul activ un timp ce se poate extinde pînă la 20—30 min, în funcţie de cantitatea de „hidrură" formată. După acest timp, necesar, probabil, oxidării „hidrurii", proba trece brusc în stare pasivă, ceea ce se observă printr-un salt în curba potenţial—timp (fig. 2b).

Aplicarea practică a metodei coulometrice pentru cazul prezentat este ilustrată în figura 3, în care, pentru uşurinţa înţelegerii, nu s-a respectat proporţia reală între curentul maxim şi cel de formare a „hidrurii", i_H. Suprafaţa limitată de curbă şi axele de coordonate reprezintă cantitatea de electricitate totală C_{tot} ce a trecut prin probă în timpul potenţiostatării sale la —1100 mV. Ea s-a obţinut prin integrarea automată a curbei $I = f(t)$ înregistrată, cuprinzînd cantitatea de electricitate necesară reducerii sulfatului de plumb format prin coroziune, C_{PbSO_4}, precum şi cantitatea de electricitate consumată pentru formarea „hidrurii", C_H:

$$C_{tot} = C_{PbSO_4} + C_H \qquad (1)$$

La rîndul său, C_H s-a determinat din:

$$C_H = (i_H)_m \cdot t \qquad (2)$$

unde $(i_H)_m$ reprezintă o valoare medie a curentului de formare a „hidrurii", ce se poate obţine din prelungirea porţiunii liniare a curentului, iar t — reprezintă timpul de reducere (de polarizare la —1100 mV).

Cantitatea de metal corodat, K, în g/m², rezultă din:

$$K = \frac{C_{PbSO_4} \cdot 207{,}21}{2 \cdot 96485} \cdot 10^4 \qquad (3)$$

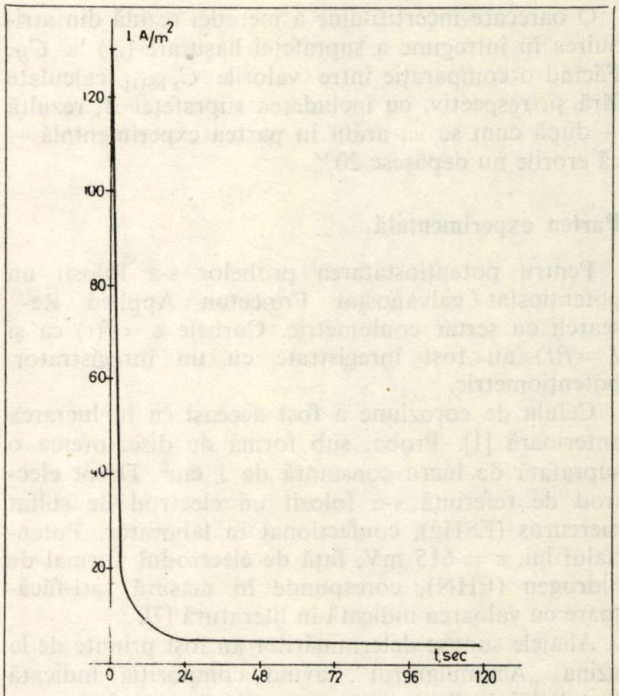


Fig. 1. Curba curent—timp pentru o probă din aliajul *3* potenţiostatată la —1100 mV, după ce aceasta stătuse în contact cu soluţia de acid sulfuric ($d = 1{,}28$) timp de 1 min.

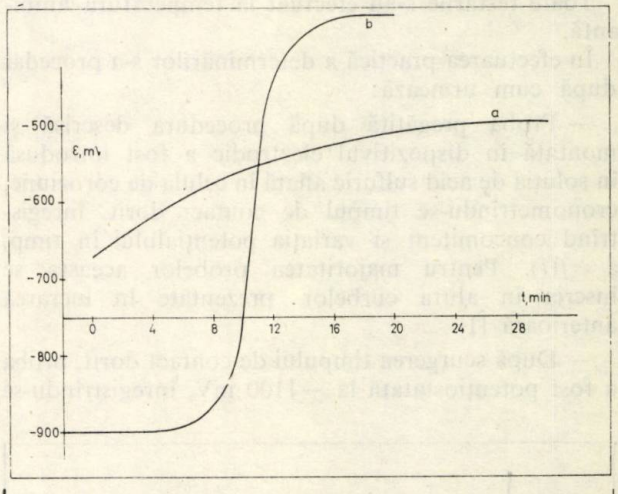


Fig. 2. Curba potenţial—timp pentru o probă din aliajul 3, în soluţia de acid sulfuric ($d = 1{,}28$): *a* — după imersiune liberă; *b* — după întreruperea polarizării la —1100 mV.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA ALIAJELOR

Nr.	Aliaj	Elemente de aliere, %					
		Sb	Cu	As	Ag	Se	Sn
1	Pb—Sb 10,5%	10,81	0,064	0,13	0,046	—	—
2	Pb—Sb 7,5%	7,06	0,062	0,12	—	—	—
3	Pb—Sb 6%	5,90	—	—	—	—	—
4	Pb—Sb 3%	2,96	0,010	0,044	—	—	0,053
5	Pb—Sb 3%	2,40	—	—	—	—	—
6	Pb-Sb—Se	2,30	0,05	0,08	—	0,012	—
7	Pb (electrolitic)	—	—	—	—	—	—

O oarecare incertitudine a metodei rezidă din atribuirea în întregime a suprafeței haşurate (A) la C_H. Făcînd o comparație între valorile C_{PbSO_4} calculate fără şi, respectiv, cu includerea suprafeței A, rezultă — după cum se va arăta în partea experimentală — că erorile nu depăşesc 20%.

Partea experimentală

Pentru potențiostatarea probelor s-a folosit un potențiostat / galvanostat Princeton Applied Research cu sertar coulometric. Curbele $\varepsilon = f(t)$ ca şi $I = f(t)$ au fost înregistrate cu un înregistrator potențiometric.

Celula de coroziune a fost aceeaşi ca în lucrarea anterioară [1]. Proba, sub formă de disc, oferea o suprafață de lucru constantă de 1 cm². Drept electrod de referință s-a folosit un electrod de sulfat mercuros (ESHg), confecționat în laborator. Potențialul lui, $\varepsilon = 615$ mV, față de electrodul normal de hidrogen (EHN), corespunde în măsură satisfăcătoare cu valoarea indicată în literatură [7].

Aliajele supuse determinărilor au fost primite de la uzina „Acumulatorul", avînd compoziția indicată în tabelul 1. Probele supuse testărilor au fost anterior lustruite cu hîrtie abrazivă SiC, cu finețe crescătoare (de la nr. 240 la nr. 800), spălate cu apă, uscate, fierte în benzen timp de 5 min, spălate în final cu multă apă distilată şi uscate.

Ca şi mediu corosiv s-a folosit soluție de acid sulfuric $d = 1{,}28$, corespunzînd unui conținut de 472 kg H_2SO_4/m^3.

Toate testările s-au efectuat la temperatura ambiantă.

În efectuarea practică a determinărilor s-a procedat după cum urmează:

— Proba pregătită după procedura descrisă şi montată în dispozitivul electrodic a fost introdusă în soluția de acid sulfuric aflată în celula de coroziune, cronometrîndu-se timpul de contact dorit, înregistrînd concomitent şi variația potențialului în timp, $\varepsilon = f(t)$. Pentru majoritatea probelor aceasta se înscria în alura curbelor prezentate în lucrarea anterioară [1].

— După scurgerea timpului de contact dorit, proba a fost potențiostatată la −1100 mV, înregistrîndu-se

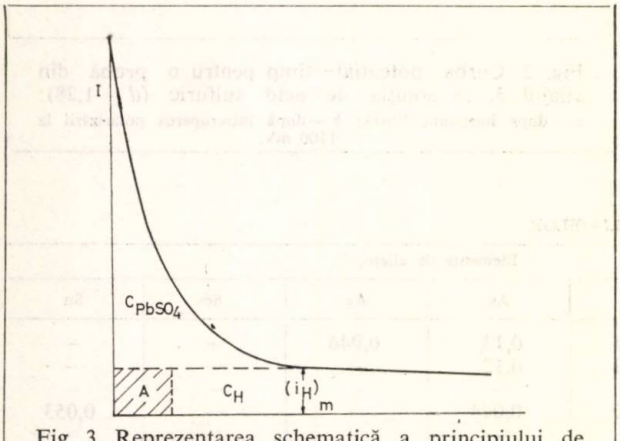


Fig. 3. Reprezentarea schematică a principiului de determinare coulometrică a cantității de metal corodat.

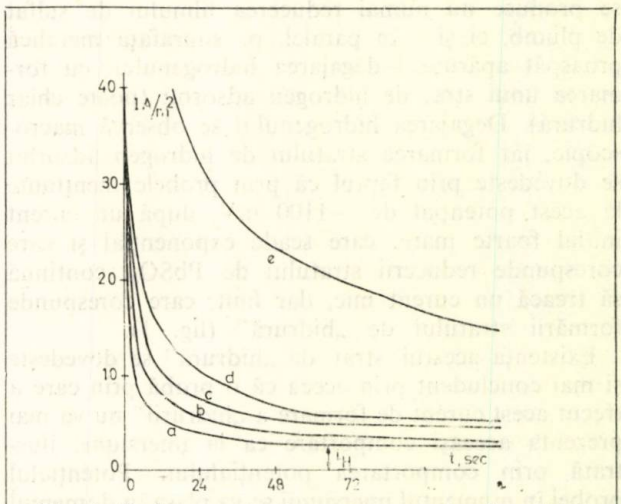


Fig. 4. Curbe curent—timp pentru probe din aliajul 1 în timpul potențiostatării lor la −1100 mV, după ce acestea stătuseră în contact cu soluția de acid sulfuric timpi diferiți:
a — 30 s, b — 2 min, c — 15 min, d — 30 min, e — 17 h.

concomitent curba curent—timp, $I = f(t)$, respectiv cantitatea de electricitate ce a trecut, cu ajutorul coulometrului (C_{tot}).

Determinînd din grafic $(i_H)_m$, s-a calculat C_H, respectiv C_{PbSO_4}.

— Dovada faptului că s-a redus tot sulfatul de plumb format în timpul contactului probei cu soluția de acid sulfuric s-a obținut din înregistrarea potențialului în funcție de timp, după întreruperea potențiostatării. Menținerea potențiostatului în domeniul activ (−950+ −900 mV) timp de cel puțin cîteva minute constituia un indiciu sigur pentru o reducere completă a sulfatului de plumb.

— Din cantitatea de electricitate C_{PbSO_4} astfel determinată s-a calculat cantitatea de metal corodat, K (relația 3).

Rezultate experimentale şi calculate

Figura 4 prezintă variația curentului pentru probe din aliajul 1, potențiostatate la −1100 mV, după ce probele stătuseră în contact cu soluția de acid sulfuric timpi diverşi, cuprinşi între 30 s şi 17 h. Pentru un timp de contact de pînă la 30 min, se observă o uşoară creştere a curentului de formare a hidrurii, i_H cu creşterea timpului de contact, fiind cuprins între 2,3 şi 4,8 A/m² pentru creşterea timpului de la 30 s la 30 min (probele a—d). Din grafic se mai observă că pentru timpi de contact ce nu depăşesc 30 min, un timp de reducere de 120 s este suficient pentru ca curentul de formare a „hidrurii" să ajungă uniform descrescător, putîndu-se determina $(i_H)_m$. În cazul probei e, la care timpul de contact fusese 17 h, curentul uniform descrescător de formare a „hidrurii" se atinge după un timp de reducere corespunzător mai lung (de 270 s). Curenții inițiali (100 ÷ 1000 A/m²) fiind cu mai mult de un ordin de mărime mai mari nu au putut fi cuprinşi în figură.

Pentru a dovedi că atribuirea în întregime a porțiunii haşurate A (fig. 3) la C_H nu duce la erori prea mari, s-a făcut, pentru probele din figura 4 o comparație între valorile $C_{PbSO_4 calculate}$ fără şi, respectiv,

Tabelul 2

ERORI ÎN DETERMINAREA LUI C_{PbSO_4} PENTRU CÎTEVA PROBE DIN ALIAJUL 1

Proba	Timp de contact, min.	C_{tot}, C	$(i_H)_m$, mA	$C_H = (i_H)_m t$, C	C_{PbSO_4} C	Supraf. A, C	$C_{PbSO_4+A,C}$	Eroare % $\frac{A}{C_{PbSO_4}+A}$
a	0,5	0,043	0,25	0,029	0,014	0,006	0,020	30
b	2	0,067	0,31	0,037	0,030	0,007	0,037	19
c	15	0,097	0,47	0,059	0,038	0,011	0,049	22
d	30	0,101	0,48	0,060	0,041	0,0115	0,0525	21

cu includerea suprafeței A, rezultînd valorile redate în tabelul 2.

După cum se observă, eroarea se situează în jurul valorii de 20% pentru probele din acest aliaj (1), care, după cum se va arăta, este cel mai bun din punctul de vedere al rezistenței la coroziune. În cazul celorlalte aliaje, care prezintă o coroziune mult mai pronunțată, adică un C_{PbSO_4} mai mare, eroarea ce s-ar face prin excluderea suprafeței A este mult mai mică, nedepășind 10—15%.

S-au făcut determinări sistematice ale mărimii C_{PbSO_4} pentru toate aliajele, pentru următorii timpi de contact între probă și soluția de acid sulfuric: 15 și 30 s, respectiv 1, 2, 5, 15, și 30 min. Pentru fiecare timp s-au făcut cel puțin trei determinări, în vederea obținerii unor valori concludente. S-au mai făcut probe singulare și pentru timpi de contact de zeci de ore, în vederea posibilității unei comparații între metoda coulometrică și cea gravimetrică.

Reprezentarea grafică a lui C_{PbSO_4}, respectiv K, obținute pentru diversele aliaje este redată în figura 5. Din comparația valorilor lui K (grame de metal dizolvat pe unitatea de suprafață), rezultă următoarea clasificare a aliajelor, în ordinea rezistenței la coroziune, determinată prin metoda coulometrică, pentru un timp de contact de 30 min:

I) aliajul 1, avînd $K \simeq 0{,}43$ g/m²

II) aliajele 3, 6, 2, 5, 4 avînd $K \simeq 0{,}64—0{,}75$ g/m²,

cu foarte mici diferențieri între aliaje, corespunzînd aproximativ cu ordinea enumerării.

III) aliajul 7 (plumbul electrolitic), avînd $K \simeq$ $\simeq 1{,}50$ g/m².

Discutarea rezultatelor și concluzii

Ordinea rezistenței la coroziune indicată de această nouă metodă coulometrică corespunde în foarte bună măsură cu ordinea indicată de metoda bazată pe calcularea gradului de pasivitate [1].

Încă o dată trebuie precizat că, fiind vorba de teste accelerate (de scurtă durată), rezultatele lor nu pot fi decît aproximative, servind cel mult la o clasificare orientativă. Fără a putea înlocui testele de lungă durată, ele își păstrează însă importanța în cadrul tehnologiilor de elaborare a unor noi aliaje, prin răspunsul rapid pe care îl pot da.

Ordinea aliajelor privind rezistența la coroziune indicată de metoda coulometrică corespunde în măsură satisfăcătoare și cu ordinea indicată de metoda gravimetrică, aplicată acestui grup de aliaje [8], constatîndu-se o singură inversiune între aliajul 1 și 6.

S-au făcut și cîteva determinări coulometrice extinse pe perioade mai lungi, în vederea încercării unei comparații cu datele găsite prin metoda gravimetrică. Ele sînt redate în tabelul 3, împreună cu date gravimetrice obținute în lucrarea [8].

Tabelul 3

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORI ALE CANTITĂȚII DE METAL CORODAT, K (g/m²), OBȚINUTE PRIN METODA COULOMETRICĂ, RESPECTIV METODA GRAVIMETRICĂ

Aliaj	Metoda coulometrică			Metoda gravimetrică	
	16 ore	42 ore	62 ore	100 ore	200 ore
4	1,76	—	—	22	23
2	—	—	4,61	10,5	11
3	—	3,67	—	7	8
1	1,17	—	—	9,5	10

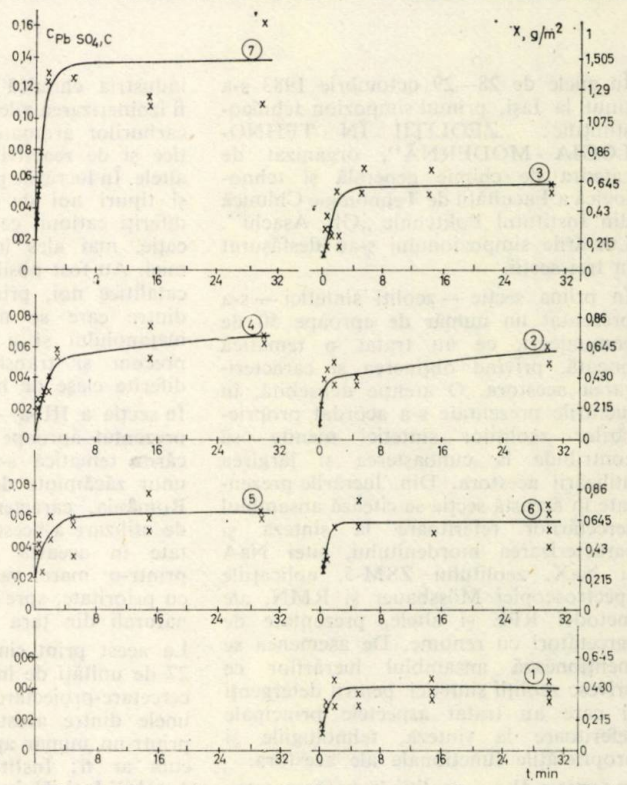


Fig. 5. Dependența valorilor pentru C_{PbSO_4} și K de timpul de contact. Numărul de pe curbă se referă la numărul aliajului (tabelul 1).

Se observă că extrapolarea valorilor găsite prin metoda coulometrică pentru timpi pentru care s-au făcut determinări gravimetrice, duce la valori care coincid ca ordin de mărime, fiind însă de 1 ÷ 2 ori mai mici. Această diferență poate fi explicată atît prin modul diferit de pregătire a probelor supuse testărilor — în cazul determinărilor gravimetrice ele nu au fost lustruite cu hîrtie abrazivă, ceea ce ar putea duce la o viteză de coroziune mai mare —, cît și prin desprinderea parțială a produsului de coroziune ($PbSO_4$), cînd acesta se găsește în cantitate prea mare, ceea ce poate duce la erori în minus la extinderea metodei coulometrice pentru timpi prea lungi.

Scurtarea timpului de expunere în cazul determinărilor gravimetrice, în scopul efectuării unor determinări la același timp ca și metoda coulometrică, nu a fost posibilă, întrucît ar fi însemnat efectuarea unor cîntăriri sub limita de sensibilitate a balanței analitice.

În sprijinul valabilității orientative a valorilor numerice date de metoda coulometrică vine și constatarea că valorile găsite pentru cantitatea de metal corodat în 30 min (fig. 5) sînt de 6 ÷ 12 ori mai mari decît cele obținute prin extrapolarea liniară a valorilor gravimetrice determinate experimental pentru 100 h pentru perioada de 30 min, ceea ce se înscrie satisfăcător în constatarea micșorării treptate a vitezei de coroziune în timp [8].

În concluzie, se consideră că metoda coulometrică adoptată la determinarea coroziunii plumbului și aliajelor sale în soluție de acid sulfuric permite o clasificare expeditivă a probelor din punctul de vedere al rezistenței la coroziune, cît și obținerea unor date orientative pentru viteza de coroziune, în măsura în care se adoptă un anumit coeficient de extrapolare (determinabil experimental).

Bibliografie

1. RĂDOI, I., NEMEȘ, M., GOLUMBIOSCHI, F. Rev. Chim., 34, nr. 11, 1983, p. 1030.
2. CHAMPION, F. A. „Corrosion Testing Procedures", Champan and Hall, London, 1964, p. 329.
3. BRITTON, S. C. și MIHAEL, D. G., Metallurgia, **56**, 1957, p. 163.
4. FRANKENTHAL, R. P., BUTLER, T. J. și RAVIS, R. T. Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 441.
5. HANCOCK, P. și MAYNE, J. E. J. Chem. Soc., **105**, 1958, p. 4167.
6. WILEY, A. și KELSEY, D. F. Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 1804.
7. DOBOȘ, D. „Electrochemical Data", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New-York, 1975, p. 2651.
8. GOLUMBIOSCHI, F., RĂDOI, I. și NEMEȘ, M. Bull. St. Tehn. I.P.T., sub tipar.

Intrat în redacție: 22.I.1983

cronică

În zilele de 28—29 octombrie 1983 s-a ținut la Iași, primul simpozion tehnico-științific: „ZEOLIȚII ÎN TEHNOLOGIA MODERNĂ", organizat de catedra de chimie generală și tehnologică a Facultății de Tehnologie Chimică din Institutul Politehnic „Gh. Asachi". Lucrările simpozionului s-au desfășurat în trei secții.

În prima secție — zeoliți sintetici — s-a prezentat un număr de aproape 50 de comunicări, ce au tratat o tematică bogată, privind obținerea și caracterizarea acestora. O atenție deosebită, în lucrările prezentate s-a acordat proprietăților zeoliților sintetici menite să contribuie la cunoașterea și lărgirea utilizării acestora. Din lucrările prezentate în această secție se citează ansamblul cercetărilor referitoare la sinteza și caracterizarea mordenitului, sitei NaA și NaX, zeolitului ZSM-5, aplicațiile spectroscopiei Mössbauer și RMN, ale metodei RPE și altele, prezentate de cercetători cu renume. De asemenea se menționează ansamblul lucrărilor ce privesc zeoliții sintetici pentru detergenți și care au tratat aspectele principale referitoare la sinteza, tehnologiile și proprietățile funcționale ale acestora.

În secția a II-a — zeoliții în procese catalitice — s-a prezentat un număr de aproape 30 comunicări, ce s-au referit la aspecte de mare actualitate și importanță, pentru industria chimică românească, cum ar fi izomerizarea xilenilor, alchilarea hidrocarburilor aromatice, proprietățile cinetice și de reactivitate a unor zeoliți și altele. În lucrările prezentate s-au abordat și tipuri noi de zeoliți, modificați cu diferiți cationi, ce măresc aria de aplicație, mai ales în domeniul petrochimiei. Au fost posibile o serie de procese catalitice noi, prin utilizarea zeoliților, dintre care se menționează conversia metanolului și a oxidului de carbon, precum și transformări catalitice, în diferite clase de hidrocarburi.

În secția a III-a — zeoliți naturali — s-au prezentat aproape 20 de comunicări, a căror tematică s-a axat pe descrierea unor zăcăminte de zeoliți naturali, din România, caracterizarea și posibilitățile de utilizare a acestora. Lucrările prezentate în această secție s-au remarcat printr-o mare varietate, orientîndu-se, cu prioritate, spre valorificarea zeoliților naturali din țara noastră.

La acest prim simpozion au participat 27 de unități de învățămînt superior, de cercetare-proiectare și unități productive, unele dintre acestea fiind reprezentate printr-un număr apreciabil de specialiști, cum ar fi; Institutul Politehnic „Gh. Asachi" Iași, Universitatea „Al. I. Cuza" Iași, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" Iași, Institutul de Cercetări Chimice (ICECHIM) București, Centrul de Cercetări Fibre Chimice — Săvinești, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — București, Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică și Proiectări Rafinării (ICITPR) Ploiești, Centrul de Cercetări Rm. Vîlcea, Universitatea „Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, Institutul de Cercetări și Proiectări Miniere pentru Substanțe Nemetalifere Cluj-Napoca, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor București-Măgurele, Combinatul de Produse Sodice Govora, Uzina de Prelucrare a Maselor Plastice — Iași și altele.

Prin organizarea sa și structura comunicărilor prezentate, simpozionul a reunit nenumărați specialiști din cercetare, proiectare, învățămînt și producție, dovedind integrarea acestora într-un domeniu atît de vast și multilateral, cu implicații în nenumărate ramuri industriale. Totodată lucrările simpozionului au reliefat realizările școlii românești de zeoliți, reprezentată în primul rînd de Facultatea de Tehnologie Chimică din Iași, cît și de ICECHIM-București, și ICITPR-Ploiești.

Lucrările primului simpozion, „Zeoliții în tehnologia modernă" s-au desfășurat în condiții optime și la un nivel științific superior.

Comunicările prezentate urmează a fi tipărite într-un volum.

A. VELNICERIU

ELENA RODICA DUSCHKA
ION SAS

Studiu experimental tensiometric în vederea îmbunătățirii constructive a rezervoarelor din POLSTIF

C.Z.: 66.023.23:678.06

Articolul se referă la rezultatele obținute prin măsurători tensometrice a deformațiilor înregistrate în zona gurilor de vizitare eliptice ale rezervoarelor din rășini poliesterice armate cu fibre de sticlă, de diferite capacități și cu diferite sisteme de sprijinire; cuprinde diagramele deformațiilor și ale eforturilor calculate și îmbunătățirile constructive, adoptate în vederea obținerii unei distribuții mai uniforme a eforturilor în zonele cercetate.

The results obtained by tensometric measurements of the deformations recorded in the area of eliptical sight holes of the tanks made of polyesteric resins reinforced with glass fibers having different capacities and different supporting systems are presented. The diagrams of the deformations and of the calculated stresses and the constructive improvements adopted with a view to obtain an evener distribution of stresses in the investigated regions are dealt with, too.

Статья посвящена результатам, полученным при тензиометрических измерениях деформаций элиптических люков емкостей из полиэфирных смол, армированных стекловолокном, различного объема и различного способа опирания. Приводятся диаграммы расчетных деформаций и усилий, а также конструкционные улучшения, введенные с целью обеспечения более равномерного распределения усилий в изученных зонах.

Extinderea folosirii poliesterilor armați cu fibre de sticlă în construcția de utilaj accentuează necesitatea cunoașterii mai exacte a caracteristicilor mecanice ale acestui material compus.

Caracterizarea poliesterilor armați din punctul de vedere al comportării mecanice se poate face prin mai multe căi:

— prin metode statistice pe baza distribuției fibrelor în planul materialului compozit;

— prin integrarea proprietăților unidirecționale;

— folosind analogia stratificatelor pseudoizotrope;

— pe cale experimentală.

Primele 3 metode se bazează pe procedee analitice, necesitînd modele matematice complicate și un volum mare de calcule [1].

Experiența a arătat că, indiferent de natura materialului utilizat, este necesară efectuarea unui program experimental care să ofere rezultate măsurate practic.

După cum se cunoaște, tensiometria electrică este metoda de măsurare a deformațiilor și a alungirilor unui corp solicitat, prin intermediul unor traductoare care transformă variațiile mecanice în variații ale unei mărimi electrice, ea făcînd parte din metodele generale de măsurare pe cale electrică a mărimilor neelectrice [2].

Ing. ELENA RODICA DUSCHKA și ing. ION SAS, Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraș.

Metoda este nedistructivă, fără să se modifice forma și dimensiunile piesei sau structurii care se măsoară, permițînd măsurători în condițiile reale de funcționare; asigură o sensibilitate și precizie mai mare decît metodele mecanice, optice, acustice sau pneumatice, putîndu-se aplica și la măsurarea fenomenelor a căror variație este rapidă. Măsurarea se execută prin intermediul traductoarelor lipite perfect pe produsul de măsurat, încît să urmărească fidel deformațiile acestuia; prin deformare, traductorul suferă o variație a rezistenței sale electrice [2].

Metoda tensiometriei electrice rezistive a fost aplicată la măsurarea stării de deformație a rezervoarelor din POLSTIF, încă din 1974, măsurători efectuate în colaborare cu Centrul de Cercetare și Proiectare Tehnologică pentru Fabricație (C.C.P.T.F.) — București.

Traductoarele electrice rezistive au fost lipite pe suprafața rezervorului în minimum 4 puncte duble pe fiecare secțiune a rezervorului, aleasă ca reprezentativă [3]. În fiecare punct, traductoarele au fost aplicate pe 2 direcții-circumferențială și axială — în raport cu cele 2 axe ale rezervorului.

Numeroasele măsurători efectuate pe rezervoare din POLSTIF de forme și capacități diferite au dus la concluzia că cele mai mari deformații și tensiuni se înregistrează în zona gurilor de vizitare, acolo unde este întreruptă structura, respectiv fibrele de sticlă sînt tăiate în scopul montării acesteia.

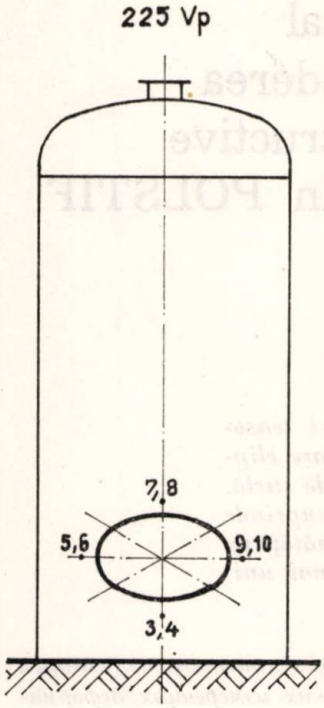


Fig. 1. Rezervor seria 225 Vp. Schema amplasării mărcilor în zona gurii de vizitare.

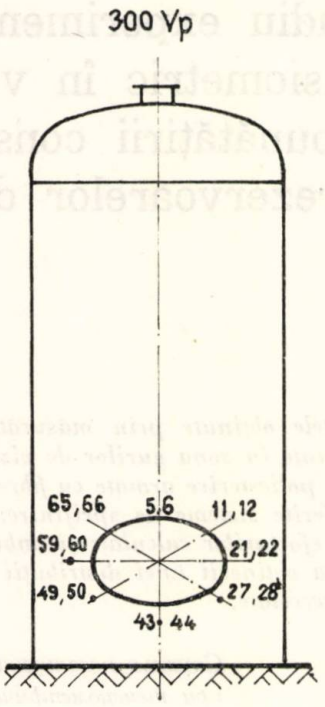


Fig. 2. Rezervor seria 300 Vp. Schema amplasării mărcilor în zona gurii de vizitare.

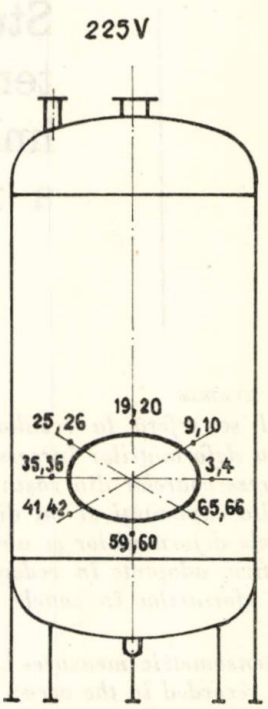


Fig. 3. Rezervor seria 225 V. Schema amplasării mărcilor în zona gurii de vizitare.

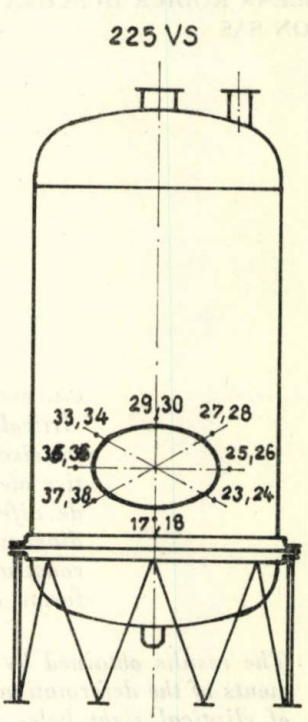


Fig. 4. Rezervor seria 225 VS. Schemaamplasării mărcilor în zona gurii de vizitare.

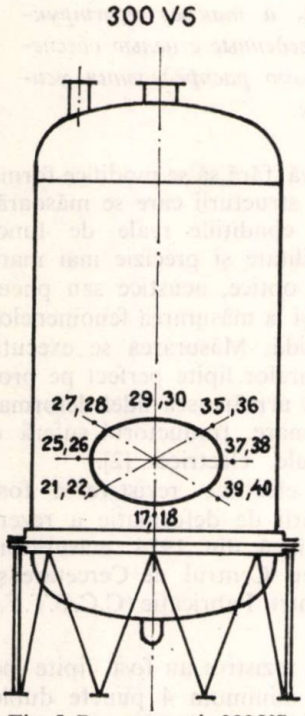


Fig. 5. Rezervor seria 300 VS. Schema amplasării mărcilor în zona gurii de vizitare.

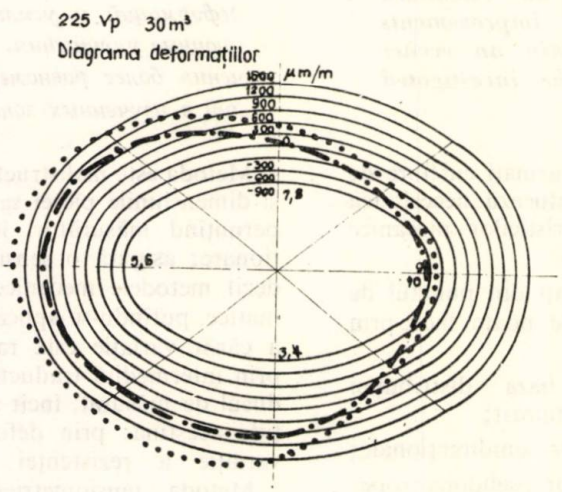


Fig. 6. Diagrama deformațiilor înregistrate pentru rezervor din POLSTIF, seria 225, vertical cu fund plan (Vp) capacitate 30 m³, cu gura de vizitare montată simplu, fără inel de compensare:
—.—.— presiune hidrostatică; ..... presiune hidrostatică + coloană menținut 1 oră; — cifrele din interiorul diagramelor indică numărul mărcilor care au înregistrat deformația.

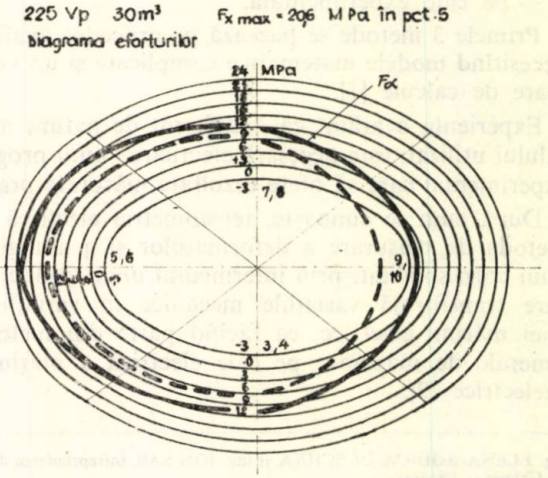


Fig. 7. Diagrama eforturilor pentru rezervor seria 225 Vp. capacitate 30 m³, cu gura de vizitare montată simplu, fără inel de compensare:
— — — — — presiune hidrostatică; ——— presiune hidrostatică + coloană menținut 1 oră

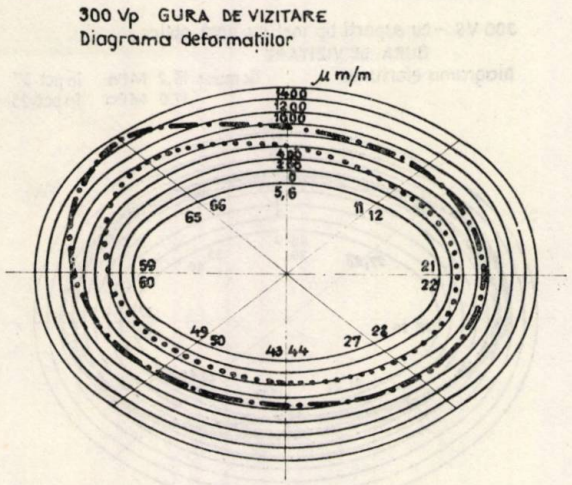


Fig.8. Diagrama deformațiilor înregistrate pentru rezervor din POLSTIF, seria 300, vertical cu fund plan (Vp), capacitate 60 m³, cu gura de vizitare montată cu inel de compensare:
..... jumătate plin cu apă; .—.—.—.—. presiune hidrostatică.

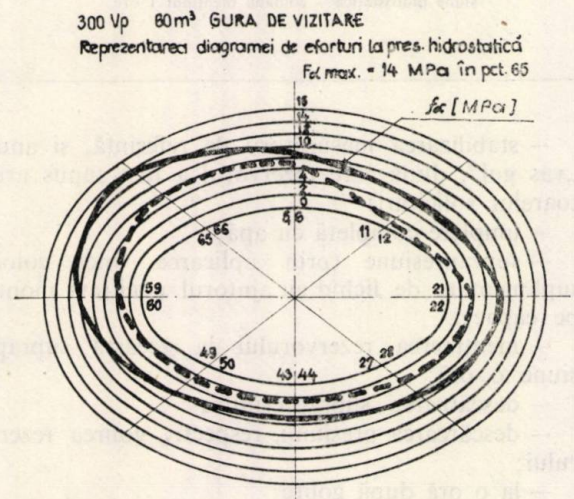


Fig. 9. Diagrama eforturilor pentru rezervor seria 300 Vp, cu gura de vizitare montată cu inel de compensare:
— — — — jumătate plin cu apă; ———— presiune hidrostatică

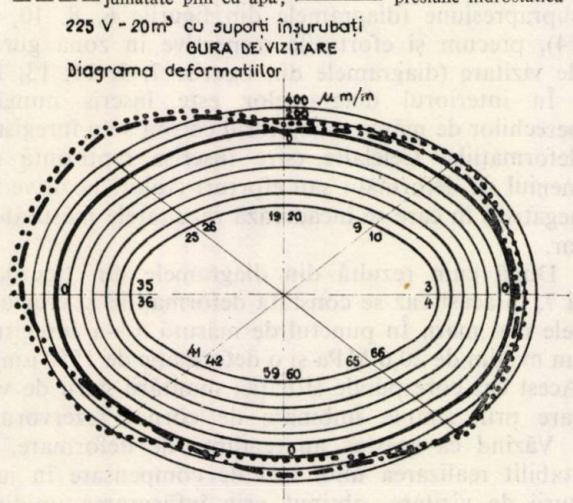


Fig. 10. Diagrama deformațiilor înregistrate pentru rezervor din POLSTIF, seria 225, capacitate 20 m³, vertical cu suporți înșurubați în conglomerat (V):
—.—.—.— presiune hidrostatică; ..... presiune hidrostatică + coloană menținut 1 oră.

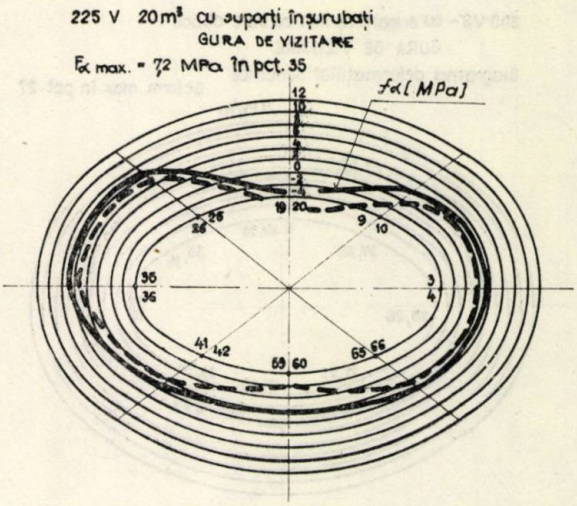


Fig. 11. Diagrama eforturilor pentru rezervor seria 225 V cu suporți înșurubați în conglomerat:
— — — — — presiune hidrostatică; ———— presiune hidrostatică + coloană menținut 1 oră.

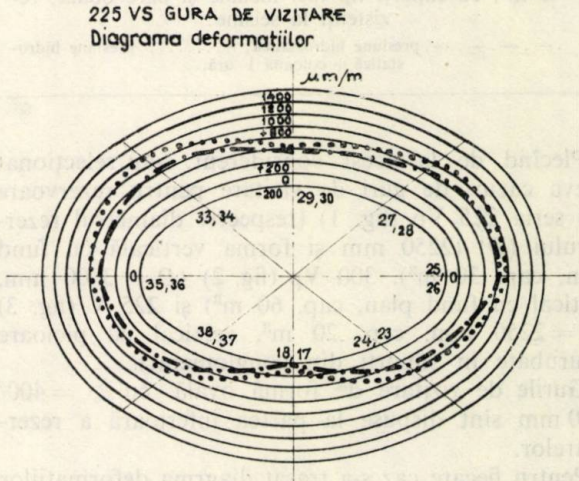


Fig. 12. Diagrama deformațiilor înregistrate pentru rezervor din POLSTIF, seria 225 VS, capacitate 20 m³, vertical cu suporți tip inel și cu bare oblice, rezistenți la seisme:
—.—.—.—. presiune hidrostatică; ..... presiune hidrostatică + coloana menținut 1 oră.

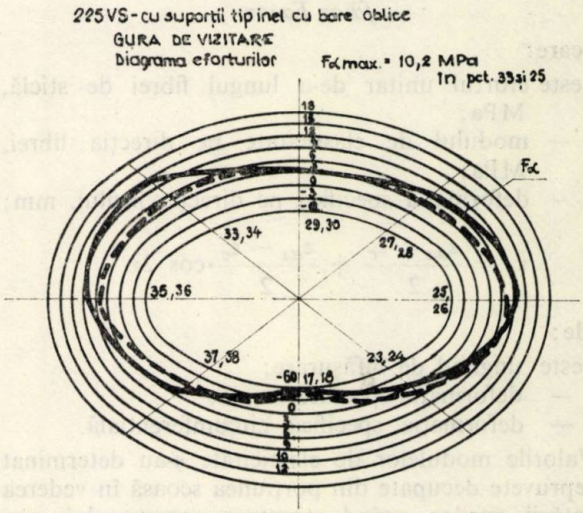


Fig. 13. Diagrama eforturilor pentru rezervor seria 225 VS, F_{max} — 10,2 MPa în pct. 33 și 25:
— — — — — presiune hidrostatică; ———— presiune hidrostatică + coloană menținut 1 oră.

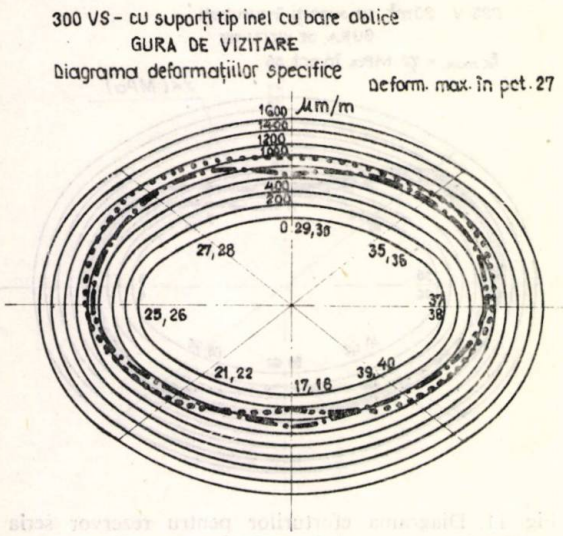


Fig. 14. Diagrama deformațiilor înregistrate pentru rezervor din POLSTIF, seria 300 VS, capacitate 40 m³, cu suporți tip inel metalic și bare oblice, rezistenți la seisme:

. — . — . — . — . presiune hidrostatică; ..... presiune hidrostatică + coloană 1 oră.

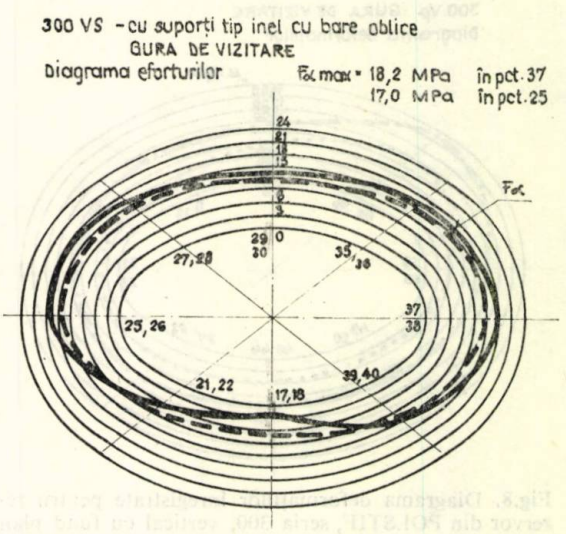


Fig. 15. Diagrama eforturilor pentru rezervor seria 300 VS, $F_{max} = 18$ MPa în punctul 37:

— — — — — — — presiune hidrostatică; ——————— presiune hidrostatică + coloană menținut 1 oră.

Plecînd de la acest considerent, s-au selecționat cîteva cazuri de guri de vizitare pentru rezervoare din seria 225 Vp (fig. 1) (respectiv diametrul rezervorului (D) (2250 mm și forma verticală cu fund plan, cap. 30 m³), 300 Vp (fig. 2) ($D = 3000$ mm, vertical cu fund plan, cap. 60 m³) și 225 V (fig. 3) ($D = 2250$ mm, cap. 20 m³, vertical cu picioare înșurubate în suporți din conglomerat).

Gurile de vizitare de formă ovală cu $\varnothing = 400/300$ mm sînt dispuse la partea inferioară a rezervoarelor.

Pentru fiecare caz s-a trasat diagrma deformațiilor înregistrate direct cu mărcile tensiometrice, amplasate conform figurilor 1—5, precum și a eforturilor calculate din deformații și modulele de elasticitate, cu formula:

$$f\alpha = E\alpha \cdot \varepsilon\alpha$$

în care:

$f\alpha$ este efortul unitar de-a lungul fibrei de sticlă, MPa;

$E\alpha$ — modulul de elasticitate pe direcția fibrei, MPa;

$\varepsilon\alpha$ — deformația specifică pe direcția firului, mm;

$$\varepsilon_\alpha = \frac{\varepsilon_{ax} + \varepsilon_c}{2} + \frac{\varepsilon_{ax} - \varepsilon_c}{2} \cdot \cos 2\alpha$$

unde:

α este unghiul de înfășurare;

ε_{ax} — deformația specifică axială;

ε_c — deformația specifică circumferențială.

Valorile modulelor de elasticitate s-au determinat pe epruvete decupate din porțiunea scoasă în vederea montării gurilor, avînd structura rezervorului, sau din stratificate cu structură similară cu a acestuia, pe direcția firului de înfășurare. Ciclurile de măsurători au constat în:

— stabilizarea măsurătorii de referință, și anume „vas gol", după care rezervorul a fost supus următoarelor solicitări:

— umplere completă cu apă;

— suprapresiune (prin aplicarea unei coloane suplimentare de lichid cu ajutorul unei țevi montate pe capac);

— menținerea rezervorului la această suprapresiune o oră;

— descărcarea suprapresiunii;

— descărcarea presiunii, respectiv golirea rezervorului;

— la o oră după golire;

La aceste trepte s-au efectuat măsurători de deformații [3]. În diagramele trasate sînt reprezentate deformațiile înregistrate la presiune hidrostatică și suprapresiune (diagramele din figurile 6, 8, 10, 12, 14), precum și eforturile respective în zona gurilor de vizitare (diagramele din figurile 7, 9, 11, 13, 15).

În interiorul diagramelor este înscris numărul perechilor de mărci, cu ajutorul cărora s-au înregistrat deformațiile. Celelalte cifre înscrise reprezintă domeniul de deformații sau eforturi (valori pozitive sau negative) în care se încadrează rezultatele măsurătorilor.

După cum rezultă din diagramele din figurile 6 și 7, în acest caz se constată deformațiile și eforturile cele mai mari. În punctul de măsură 5 s-a înregistrat un maxim de 20,6 MPa și o deformație de 1550 μm/m. Acest caz corespunde situației montării gurii de vizitare prin simpla îmbinare de corpul rezervorului.

Văzînd că acestea au tendință de deformare, s-a stabilit realizarea unui inel de compensare în jurul gurii de vizitare, obținut prin înfășurarea unidirecțională a rovingului. Acest inel a condus la înscrierea unor deformații, respectiv eforturi mai mici, cazul diagramelor din figurile 8 și 9 (efort 14 MPa și deformație 1400 μm/m). În acest fel, s-a îmbunătățit

stabilitatea rezervoarelor cu fund plan printr-o repartiție mai uniformă a deformațiilor, respectiv a eforturilor.

În cazul rezervoarelor sprijinite pe suporți verticali montați prin înșurubare în conglomerat de nisip de diferite granulații, diagramele din figurile 10 și 11 reprezintă deformațiile și eforturile înregistrate în zona gurii de vizitare. Se observă că efortul unitar maxim este mai mic decît în cazul rezervorului cu fund plan, respectiv 7,2 MPa. Plecînd de la acest considerent și în urma dimensionării în vederea rezistenței la seisme, s-a adoptat un alt sistem de sprijinire verticală pe picioare-suport, dar cu un inel metalic de ancorare și bare oblice.

În diagramele din figurile 12 și 13 este prezentată situația unui astfel de rezervor seria 225 VS și în diagramele din figurile 14 și 15, pentru unul din seria 300.

În ambele cazuri, deformațiile, respectiv eforturile unitare maxime, au fost sub valoarea luată în calculul de proiectare, deci zona gurilor de vizitare, deși se deformează, nu prezintă pericol pentru rezervor.

Ținînd cont de concluziile obținute la măsurătorile efectuate s-a realizat în practică:

— pentru rezervoarele cu fund plan, aplicarea în zona gurii de vizitare a inelului de compensare din structură înfășurată unidirecțional.

— pentru rezervoarele verticale pe suporți, adoptarea sistemului de sprijin cu inel de ancorare și bare oblice.

Bibliografie

1. ȚĂRANU, N., BUDESCU, M., FILIPESCU, I. Considerații privind utilizarea tensiometriei electrice rezistive la determinarea proprietăților mecanice ale materialelor plastice armate cu fibră de sticlă", Simpozionul național de tensiometrie, 1977, Iași.
2. THEOCARIS, S. P., ATANASIU, C., BOLEANȚU, L., BUGA, M., BURADA, C., CONSTANTINESCU, I., ILIESCU, N., MOCANU, D.R., PĂSTRĂV, I. și TEODORU, M. Analiza experimentală a tensiunilor. Bazele teoretice ale metodelor tensiometrice și indicații practice privind utilizarea acestora, I, Ed. Tehnică, București, 1976, p. 99.
3. * * * C.C.P.T.F. — București. Stabilirea stării de deformații și eforturi unitare pe recipiente din poliesteri armați cu fibre de sticlă, prin măsurători electrotensometrice, Buletine nr. 16/1976, 10/1977, 7/1978 și 10/1978.

Intrat în redacție: 27.II.1981

recenzii

A. LUPU, M. CONSTANTINESCU, ȘI I. DRIMUȘ: **Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor.** Ed. Tehnică, 1983

În contextul actual al crizei mondiale de materii prime și energie, apărută în perioada în care industrializarea a devenit obiectiv central al tuturor țărilor, ca o condiție de creștere a nivelului de trai, prevenirea efectelor negative ale coroziunii devine o problemă prioritară. Lucrarea are drept scop să ofere specialiștilor din domeniul protecției anticorosive o mai bună cunoaștere a problemelor teoretice și practice privind utilizarea inhibitorilor de coroziune, avînd în vedere faptul că aceștia nu au acțiune universală pentru toate cazurile de coroziune. Realizarea protecției anticorosive prin inhibitori constitue rezultatul unei cercetări interdisciplinare (electrochimie, chimie-fizică, sinteză anorganică și organică, metalurgie, studiul interferențelor corpului solid, chimia straturilor subțiri etc.).

Dintre soluțiile de asigurare a protecției anticorosive, reducerea agresivității mediului corosiv, prin folosirea inhibitorilor de coroziune adecvați, reprezintă una din posibilitățile cele mai avantajoase, din punct de vedere tehnic și economic.

Și în țara noastră, încă din anul 1960, există preocupări sistematice în acest domeniu, sub raportul utilizărilor, dar și al găsirii metodelor pentru sinteza inhibitorilor de coroziune, prin valorificarea superioară a materiilor prime indigene, care să înlocuiască produsele de import.

Paralel, s-au desfășurat cercetări ample referitoare la mecanismele fenomenului de protecție anticorosivă, prin folosirea de inhibitori de coroziune, punîndu-se bazele teoretice în acest domeniu. Totodată, au fost rezolvate cazuri concrete, privind asigurarea protecției anticorosive cu inhibitori de coroziune în circuitele de apă, în produsele de decapare a oțelurilor etc.

Dintre produsele românești cu efect de inhibitor de coroziune și chiar cu efecte tensioactive suplimentare, rezultat al cercetărilor proprii, menționăm cele de tip COSINTAM, ACORAMID.

În capitolul 1, autorii tratează problema coroziunii și a combaterii ei. Capitolul respectiv prezintă aspectele tehnico-economice ale coroziunii, procesul în serie al coroziunii, termodinamica și cinetica coroziunii metalice, precum și metodele de prevenire a coroziunii metalelor.

Capitolul 2 prezintă protecția anticorosivă prin inhibitori. Acest capitol descrie, pe larg, avantajele utilizării inhibitorilor de coroziune, în protecția anticorosivă, clase și tipuri de inhibitori, factorii ce influențează protecția anticorosivă, precum și mecanismul de acțiune al inhibitorilor de coroziune.

Capitolul 3 descrie domeniul de utilizare a inhibitorilor de coroziune, prezentîndu-se inhibitori de coroziune în soluții apoase de acizi, inhibitori de coroziune pentru medii bazice, pentru soluții de săruri, pentru ape, precum și inhibarea coroziunii în industria petrolieră.

Capitolul următor este consacrat sintezei inhibitorilor de coroziune. Sînt prezentate, în cadrul acestui capitol, principalele materii prime folosite pentru sinteză, și anume: nitrili, amine, poliamine, amide, săruri cuaternare de amoniu, derivate polietacilate, derivați imidazolinici etc.

În ultimul capitol, se discută metodele de testare a eficienței inhibitorilor de coroziune.

În acest capitol, se insistă asupra determinării variației greutății probei, a determinării volumetrice, galvanostatice, potențiostatice cît și metode radiochimice de analiză.

Cartea prezentată este deosebit de utilă specialiștilor, în prevenirea și combaterea coroziunii, celor care lucrează la exploatarea și întreținerea instalațiilor din toate ramurile industriei, și studenților de la facultățile de specialitate.

NELIA MIHĂILĂ

scurte comunicări

FLORENTINA C. GEORGESCU, EMILIAN I. GEORGESCU, FILIP CHIRALEU şi EMIL G. GEORGESCU

Obţinerea unor noi derivaţi pirolo[1,2-*c*]pirimidinici

Derivaţii pirolo[1,2-*c*]pirimidinici prezintă proprietăţi chimice şi biologice interesante, care au determinat extinderea metodelor de sinteză a acestor compuşi. Astfel, s-au obţinut [1, 2] o serie de derivaţi pirolo[1,2-*c*]pirimidinici prin utilizarea altei dipolarofile acetilenice, feniletinilcetona. 4-Fenilpirimidiniuilidele de plecare 2a — 2d s-au obţinut prin dehidrohalogenarea bromurilor de 4-fenilpirimidiniu 1a — 1d [7]. Datorită stabilităţii scăzute a acestor ilide [6, 7], reacţiile de cicloadiţie s-au efectuat cu ilidele generate „in situ". Astfel, bromurile de 4-fenilpirimidiniu 1a — 1d au fost tratate cu dipolarofilă în propenoxid, folosit ca acceptor de acid şi solvent în reacţie [6]. În acest fel, prin reacţia 4-fenilpirimidiniu-1-benzoilmetilidelor 2a — 2d formate „in situ" cu feniletinilcetonă se obţin direct, cu randamente bune (50 — 70%), derivaţii pirolo[1,2-*c*]pirimidinici 3a — 3d:

Tabelul 1

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE DERIVAŢILOR PIROLO[1,2 — c]PIRIMIDINICI 3a — 3d

Compus Nr.	Compus R	Formula moleculară	p.t. °C	Analiza elementară % calculat	Analiza elementară % găsit	Spectrul în IR (KBr, ν, cm⁻¹)	Spectrul ¹H-RMN (δ, p.p.m.)
3a	H	$C_{27}H_{18}N_2O_2$ (402)	220,1	C 80,59 H 4,47 N 6,96	80,62 4,50 6,92	1 610(C = 0)	($CDCl_3$): 7,40—7,91 (m, 14H, protoni aromatici); 8,08—8,28 (m, 2H, protoni aromatici); 8,82 (d,1 H,H — 4); 10,62 (d,1 H, H — 1; $J_{1,4}$ = 1,5 Hz).
3b	NO_2	$C_{27}H_{17}N_3O_4$	255,5	C 72,48 H 3,80 N 9,39	72,40 3,80 9,41	1 640 (C = 0) 1 618 (C = 0) 1 520 (NO_2 asim.) 1 325 (NO_2 sim.)	(CF_3COOH): 7,72—8,13 (m,16H protoni aromatici); 7,37 şi 8,50 (sist. A_2B_2, 4H, protonii grupei benzoil din poziţia 7); 9,15 (s.1., 1H, H — 4); 11,20 (s.1, 1 H, H — 1)
3c	Br	$C_{27}H_{17}N_2O_2Br$	224,3	C 67,40 H 3,53 N 5,82	67,40 3,50 5,86	1 635 (C = 0) 1 610 (C = 0)	($CDCl_3$): 7,45—7,76 (m, 13H, protoni aromatici); 8,12—8,33 (m, 2H, protoni aromatici); 8,86— (d, 1H, H — 4); 10,64 (d, 1H, H — 1; $J_{1,4}$ = 1,5 Hz).
3d	OCH_3	$C_{28}H_{20}N_2O_3$	185	C 77,77 H 4,63 N 6,48	77,80 4,65 6,46	1 630 (C = 0) 1 600 (C = 0)	($CDCl_3$): 3,85 (s, 3H, CH_3 din grupa metoxi) 6,96 (d, 2H, H — 3′ şi H — 5′ ai grupei benzoil din poziţia 7); 7,40—7,90 (m, 11 H, protoni aromatici); 8,06—8,26 (m, 2H, protoni aromatici); 8,79 (d 1H, H — 4); 10,54 (d, 1H, H — 1; $J_{1,4}$ = 1,5 Hz).

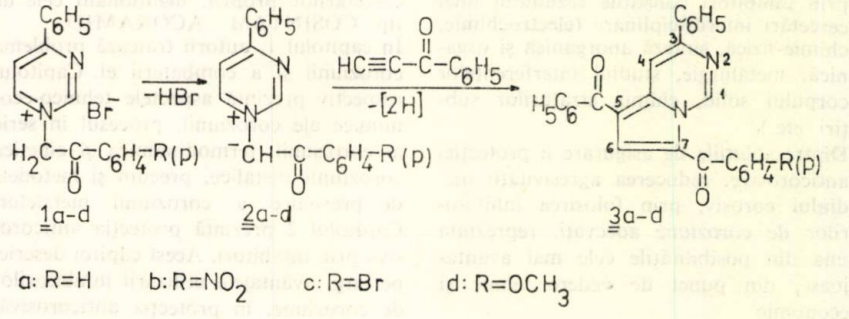
folosind procedeul Cicibabin [3]. Obţinerea derivaţilor pirolo[1,2-*c*]pirimidinici prin acest procedeu este, însă, condiţionată de prezenţa unei grupe metil în vecinătatea unui atom de azot cuaternar.

Derivaţii pirolo[1,2-*c*]pirimidinici s-au obţinut, de asemenea, prin ciclizarea derivaţilor 4-benzoilmetilen-3-benzilpirimidinici [4], sau prin ciclizarea 3-(4-pirimidil)-1-propanolului [5].

Într-o lucrare anterioară [6] s-au prezentat sintezele unor derivaţi pirolo-[1,2-*c*]pirimidinici prin reacţiile de cicloadiţie [3+2] dipolare ale unor 4-fenilpirimidiniuilide carbanion-monosubstituite cu acetilendicarboxilat de metil şi propiolat de etil.

Scopul lucrării este extinderea acestei metode de sinteză a derivaţilor pirocetonice. Aceste absorbţii scăzute, situate între 1600 şi 1640 cm^{-1}, pot fi explicate pe baza conjugării puternice $p - \pi$, care există în aceste structuri.

În cazul 5,7-dibenzoil-3-fenilpirolo[1,2-*c*]pirimidiniu (1a), cele două grupe cetonice apar la aproximativ aceeaşi frecvenţă. În cazul derivaţilor pirolo[1,2-*c*]-pirimidinici 3b, 3c şi 3d diferenţa observată între frecvenţele celor două grupe cetonice este în concordanţă [8] cu efectele electronice induse de prezenţa



Dr. chim. FLORENTINA C. GEORGESCU şi dr. chim. EMILIAN I. GEORGESCU, Centrul de Cercetări — Rm. Vîlcea.
Dr. fiz. FILIP CHIRALEU şi dr. ing. EMIL G. GEORGESCU, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie Organică.

substituenților din poziția para a grupei benzoil din poziția 7.

Prin poziția și forma semnalelor, spectrele ^1H-RMN (tabelul 1) confirmă structura propusă. Astfel, cele două semnale de la cîmpuri joase, în raport cu semnalele celorlalți protoni aromatici, au fost atribuite protonilor H-4 și H-1. Semnalul, sub formă de singlet lățit sau dublet cu constanta de cuplaj de 1,5 Hz, de la valori δ cuprinse între 8,79 și 9,15 p.p.m., a fost atribuit protonului H-4. Semnalul sub formă de singlet lățit sau dublet cu aceeași constantă de cuplaj, care apare la valori δ cuprinse între 10,54 și 11,20 p.p.m., a fost atribuit protonului cel mai dezecranat H-1. Aceste atribuiri sînt în concordanță cu datele existente în literatură pentru alte pirolo[1,2-*c*]pirimidine [1, 6].

Partea experimentală

Sărurile cuaternare 1a — 1d au fost obținute după procedeul descris într-o lucrare anterioară [7].

Punctele de topire sînt corectate.

Spectrele în IR au fost înregistrate pe un spectrometru Perkin-Elmer 621, iar spectrele ^1H-RMN au fost înregistrate pe un spectrometru Varian A-60 A. Derivații pirolo[1,2-*c*]pirimidinici 3a — 3d au fost obținuți după următorul procedeu general.

Se suspendă 10 mmoli bromură de 4-fenilpirimidiniu 1a — 1d și 10 mmoli feniletinilcetonă în 100 ml propenoxid. Amestecul de reacție se agită la temperatura camerei 24 ore. Se evaporă sub un vid slab o parte din solvent. Produsul precipitat se filtrează și se recristalizează din cloroform (3b) sau din tetraclorură de carbon (3a, 3c, 3d). Se obțin produse cristalizate (acicular) de culoare galbenă.

Punctele de topire, analiza elementară, spectrele în IR și ^1H-RMN sînt înscrise în tabelul 1.

Concluzii

Reacțiile de cicloadiție [3+2] dipolare ale 4-fenilpirimidiniu-ilidelor cu acetilene activate ca feniletinilcetona constituie o cale de sinteză interesantă și relativ simplă de obținere a unor derivați pirolo[1,2-*c*]pirimidinici.

Bibliografie

1. BOEKELHEIDE, V., KERTELY, S. S. J. Org. Chem., **28**, 1963, p. 3 212.
2. TAYLOR, J., WIBBERLEY, D. G., J. Chem. Soc., (C), 1968, p. 2 693.
3. CICIBABIN, A. E., Ber., **59**, 1926, p. 2 048.
4. MELTON, T., TAYLOR, J., WIBBERLEY, D. G., Chem. Commun., 1965, p. 151.
5. WONG, J. L., BROWN, M. S., RAPPOPORT, H., J. Org., Chem., **30**, 1965, p. 2 398.
6. GEORGESCU, F., CHIRALEU, F., GEORGESCU, E. I., ZUGRĂVESCU I., Rev. Roumaine Chim., **26**, 1981, p. 870.
7. ZUGRĂVESCU, I., GEORGESCU, F., CHIRALEU, F., FILIP, P., GEORGESCU, E. I., Rev. Chimie (București), **31**, 1980, p. 11.
8. AVRAM, M., MATEESCU, G. D., Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică. Ed. tehnică, București, 1966, p. 417.

Intrat în redacție: 4.VII.1983

★

CONSTANTIN I. CHIRIAC

Ciclodeshidratări cu acid clorsulfonic-dimetilformamidă. O metodă convenabilă pentru sinteza 1,3,4-oxadiazolilor din diaroilhidrazine

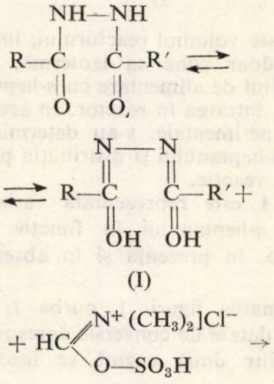
Sinteza 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazolului prin deshidratarea termică, la 250—300°C, a N,N'-dibenzoilhidrazinei este o reacție dificilă și cu randamente modeste[1]. Din acest motiv, pentru sinteze de oxadiazoli, s-a testat o serie de reactanți, ca: oxiclorură de fosfor [2], clorură de tionil [3], ortoformiat de etil [4] etc.

Rezultate și discuții

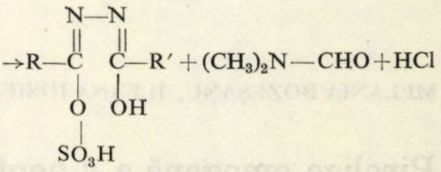
Într-o comunicare anterioară a fost prezentată o metodă de sinteză a 1,3,4-oxadiazolilor prin ciclodeshidratarea diaroilhidrazinelor corespunzătoare cu fenildiclorofosfit în dimetilformamidă (DMF) [5]. Pe de altă parte, într-o altă lucrare s-a găsit că acidul clorsulfonic în piridină este un reactant bun pentru sinteza amidelor [6]. S-a folosit acidul clorsulfonic în DMF, ca reactant în ciclodeshidratarea diaroilhidrazinelor la oxadiazolii corespunzători. Acidul clorsulfonic, fiind monoclorura acidului sulfuric, este un agent puternic deshidratant, iar DMF este un solvent bun pentru oxadiazoli. Investigațiile au arătat că reactantul format din acid clorsulfonic în DMF poate fi folosit cu succes în acest domeniu. Astfel, prin încălzirea la 100—110°C a unui mol de dibenzoilhidrazină cu un mol de acid clorsulfonic, în exces de DMF, rezultă 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol cu randament bun.

Acidul clorsulfonic, avînd un atom de clor reactiv, reacționează cu DMF, rezultînd un aduct de forma: $[(CH_3)_2N^+ = CHO-SO_3H]Cl^-$, așa cum se întîmplă cu mulți reactanți avînd clor reactiv la dizolvare în DMF [5, 7, 8]. Astfel, prin reacția dintre un mol de acid clorsulfonic și un mol de DMF, la temperatura camerei, timp de 2—3 ore, rezultă un produs solid, care din cauza higroscopicității înalte este greu de izolat, purificat și analizat. Detalii cu privire la structura acestui aduct vor fi prezentate într-o comunicare ulterioară.

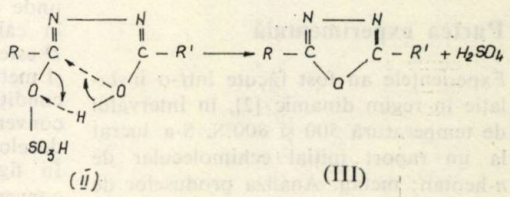
Se presupune, similar cu alte cazuri [5, 8, 10], că această reacție implică o stare de tranziție de patru centre (II):



(I)



Un procedeu general de sinteză a oxadiazolilor, prin această metodă, constă în adăugarea foarte înceată a unui mol de acid clorsulfonic (reacția este externă) în DMF anhidră și răcită la 0—5°C. Se agită 2 ore, la temperatura camerei, se adaugă un mol (I) și se încălzește 3—4 ore, la 100—110°C (la temperatura camerei randamentul este mic). Din soluția finală obținută, produsul se separă prin precipitare cu apă și gheață. Randamentele acestei metode variază de la 71 la 83% (tabelul 1).



(II) (III)

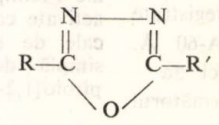
Partea experimentală

La 15 ml DMF anhidrizată pe pentaoxid de fosfor, într-un balon de 50 ml, cu trei gîturi, se adaugă încet 0,7 ml

Ing. CONSTANTIN I. CHIRIAC, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

Tabelul 1

1, 3, 4-OXADIAZOLI SUBSTITUIȚI OBȚINUȚI DIN DIAROILHIDRAZINE FOLOSIND ADUCTUL ACID CLORSULFONIC — DMF



R	R'	Oxadiazoli*		
		Rand., ** %	p.t., °C	p.t. din literatură; °C
C_6H_5	C_6H_5	81	138—140	139—140 [1]
C_6H_5	p-$CH_3OC_6H_4$	80	144—146	146 [2]
C_6H_5	p-$Cl-C_6H_4$	74	161—163	162 [2]
C_6H_5	p-$Br-C_6H_4$	76	165—167	167 [2]
p-$CH_3-C_6H_4$	p-$CH_3-C_6H_4$	83	175—177	176 [11]
p-$CH_3O-C_6H_4$	p-$CH_3O-C_6H_4$	80	166—168	166—167 [11]
m-$Br-C_6H_4$	m-$Br-C_6H_4$	71	180—187	181—183 [11]

* Produsele obținute au fost identificate prin compararea *p.t.* și a spectrelor în IR cu mostre autentice.

** Randamente calculate față de diaroilhidrazina folosită.

(0,01 moli) acid clorsulfonic, sub agitare și răcire cu apă + gheață, la 0—5°C. După adăugare, se continuă agitarea încă 2 ore la temperatura camerei. Se adaugă 2,4 g (0,01 moli) dibenzoilhidrazină și se încălzește 3 ore la 100—110°C, de asemenea sub agitare. La sfîrșitul reacției, soluția obținută se toarnă în apă cu gheață (60—80 ml) sub agitare, cînd precipită produsul sintetizat. Se adaugă soluție de NaOH 10% pînă la pH = 9—10, se filtrează și se spală pe filtru cu 30—50 ml soluție de HCl 10% și de trei ori cu cîte 20—40 ml apă. După esorare, se usucă în vacuum la 100—120°C, rezultînd 1,8 g 2,5-difenil-1,3,4-oxadiazol cu *p.t.* = 138—140°C (*p.t.* al amestecului cu produs pur necoborît). Randamentul este de 81% (calculat față de dibenzoilhidrazina folosită).

Analiză: găsit: C 75,11; H. 4,28; N 12,31; calculat pentru: $C_{14}H_{10}N_2O$; C 75,60; H 4,50; N 12,60%.

În condiții similare au fost preparați și ceilalți oxadiazoli, prezentați în tabelul 1, din diaroilhidrazinele corespunzătoare.

Bibliografie

1. STOLLÉ, R., Chem. Ber. **32**, 1897, p. 797.
2. GREKOV, A. P., și KULAKOVA, L. N., Jur. Obscei Himii, **29**, 1954, p. 3 054. Chem. Abstr. **54**, 13108, 1960.
3. * * * Ciba Ltd. Brevet Anglia 816750, 1959, Chem. Abstr. **54**, 3457, 1960.
4. AINSWORTH, G., Brevet S.U.A., 2733245; Chem. Abstr. **50**, 12115, 1956.
5. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumanie Chim. (sub tipar).
6. CHIRIAC, C. I., Rev. Roumanie Chim. **25**, 1980, p. 403.
7. BOSSHARD, H. H., Helv. Chim. Acta, **42**, 1959, p. 1658.
8. CRAMER, F. și WINTER, M. Chem. Ber. **94**, 1961, p. 990.
9. WALBORSKY, H. M., și G. N. NIZMIK, J. Org. Chem. **37**, 1972, p. 187.
10. LAWTON, E. A., și McRITCHIE, D. D. J. Org. Chem. **24**, 1959, p. 26.
11. BALTAZZI, E., și WYSOCKI, A. J., Chem. & Ind. **26**, 1963, p. 1080.

Intrat în redacție: 8.XI.1982

*

MELANIA BOZEȘANU, ILEANA IOSIF, NICULAE I. IONESCU

Piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezență de metan

În lucrări anterioare [1—3] au fost determinate constantele de viteză, ordinele de reacție și energiile de activare la piroliza omogenă a *n*-heptanului pur și în prezența vaporilor de apă.

Deoarece, la piroliza oricărei hidrocarburi parafinice rezultă hidrogen și metan, autorii și-au propus să studieze piroliza omogenă a *n*-heptanului în prezență de metan.

Partea experimentală

Experiențele au fost făcute într-o instalație în regim dinamic [2], în intervalul de temperatură 500 și 800°S. S-a lucrat la un raport inițial echimolecular de *n*-heptan: metan. Analiza produselor de reacție s-a făcut prin metoda gaz-cromatografică.

Chim. MELANIA BOZEȘANU, chim. ILEANA IOSIF și dr. chim. NICULAE I. IONESCU, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.

Rezultate și discuții

S-au făcut două seturi de experiențe, în prezența și în absența metanului, la timpi de contact aparenți de 19,36 și 70 s. Timpul de contact aparent s-a calculat după formula:

$$t = \frac{V_R}{D} \qquad (1)$$

unde V_R este volumul reactorului, luînd în calcul doar zona sa izotermă, iar D este debitul de alimentare cu *n*-heptan și metan la intrarea în reactor. În aceste condiții experimentale, s-au determinat conversia *n*-heptanului și distribuția produselor de reacție.

În figura 1 este reprezentată variația conversiei *n*-heptanului în funcție de temperatură, în prezența și în absența metanului.

Din examinarea figurii 1, curba *1*, se observă că datele de conversie corespunzătoare celor două cazuri se înscriu

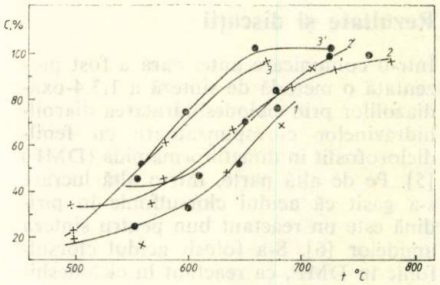


Fig. 1. Variația conversiei *n*-heptanului în funcție de temperatură:
x — piroliza *n*-heptanului; ● — piroliza *n*-heptanului în prezență de metan.

practic pe aceeași reprezentare grafică. În aceste condiții, se poate trage concluzia că, la timpul de contact de 19 s, metanul acționează doar ca un diluant inert. Cu creșterea timpului de contact (fig. 1, curbele *2,2'* și *3,3'*), se constată că la temperaturi mai ridicate, peste 700°C, curbele încep să se diferențieze,

gradul de conversie al *n*-heptanului fiind în ambele cazuri mai mare în experienţele efectuate în prezenţa metanului. Influenţa metanului este cu atît mai pronunţată cu cît timpul de contact este mai mare, după cum reiese din figura 1, (curbele *3* — *3'*).

Diferenţele observate între conversiile *n*-heptanului, în prezenţa şi în absenţa metanului, ar putea fi explicate prin comportarea la piroliză a unui amestec de două parafine, R_1H şi R_2H [4]. În acest caz, la temperaturi mai ridicate, sînt foarte probabile următoarele secvenţe de propagare a lanţului:

$$H^{\cdot} + R_1H \longrightarrow H_2 + R_1^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + R_2H \longrightarrow H_2 + R_2^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} + R_1H \longrightarrow R_1^{\cdot} + CH_4$$

$$CH_3^{\cdot} + R_2H \longrightarrow CH_4 + R_2^{\cdot}$$

$$CH_4 \longrightarrow CH_3^{\cdot} + H^{\cdot}$$

ceea ce duce la creşterea concentraţiei radicalilor liberi în sistem, fapt care atrage după sine mărirea vitezei globale a procesului, deci, implicit, creşterea conversiei.

Compararea distribuţiei produselor de reacţie pentru cele două cazuri arată că nu există diferenţe esenţiale între randamentele principalelor produse de reacţie (hidrogen, etan, etenă, propenă, 1-butenă), în prezenţa şi în absenţa metanului. Pentru exemplificare, în figura 2 sînt reprezentate randamentele pentru etenă şi propenă, în funcţie de temperatură, în cele două cazuri, la timpul de contact egal cu 19 s.

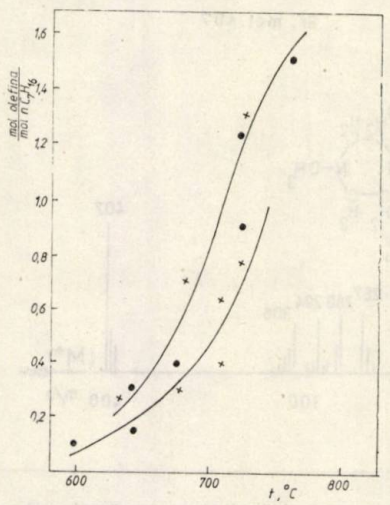


Fig. 2. Variaţia randamentelor propenei (curba *1*) şi etenei (curba *2*) în funcţie de temperatură:
x — piroliza *n*-heptanului; ● — piroliza *n*-heptanului în prezenţă de metan.

Se constată că, la fel ca şi în cazul conversiei, punctele se înscriu practic pe aceeaşi curbă.

Din aceste date se poate trage concluzia că prezenţa metanului nu modifică esenţial distribuţia principalelor produse de reacţie ale pirolizei *n*-heptanului. La temperaturi mai ridicate, prezenţa metanului pare să mărească viteza de reacţie a procesului.

Bibliografie

1. BAJUS, M., VESELY, V., LECLERCQ, P. A. şi RIJIKS, J. A., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., **18**, 1979, p. 30.
2. IOSIF, I., BOZEŞANU, M., IONESCU, N. I. şi POP, GR., Rev. Chimie (Bucureşti) **31**, 1980, p. 231.
3. BOZEŞANU, M., IOSIF, I., IONESCU, N. I. şi POP, GR., Rev. Chimie (Bucureşti) **33**, 1982, p. 719.
4. IOSIF, I., IONESCU, N. I., BOZEŞANU, M. şi POP, GR., Simpozionul „Aktuelle wissenschaftliche Probleme der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen", Leipzig, 1979, p. 130.

Intrat în redacţie: 13.VII.1983

MIRELA FĂGĂRĂŞAN, EMIL FĂGĂRĂŞAN

Determinarea 7-hidroxitrifluoperazinei prin spectrometria de masă

Formarea derivaţilor hidroxilaţi este o cale importantă de metabolizare la om a substanţelor psihotrope din grupul antidepresantelor triciclice [1], al neurolepticelor fenotiazinice [3] şi al neurolepticelor tioxantenice [4]. S-a demonstrat că unii metaboliţi hidroxilaţi ai medicamentelor psihotrope sînt activi farmacologic, putînd contribui la efectul terapeutic sau toxic al medicamentului la om [2].

În lucrare este prezentată determinarea prin spectrometria de masă a 7-hidroxitrifluoperazinei din urina bolnavilor psihici trataţi cu trifluoperazină.

Material şi metodă

Recoltarea probelor

Probele de urină au fost recoltate de la 4 persoane, 2 femei şi 2 bărbaţi, cărora li s-a aplicat un tratament oral cu trifluoperazină. Bolnavii au primit zilnic 15 mg trifluoperazină per os (cîte 5 mg de 3 ori/zi), timp de 8 zile consecutiv. Urina a fost colectată zilnic, pe perioade de cîte 12 ore. Imediat după recoltare probele au fost depuse la −18°.

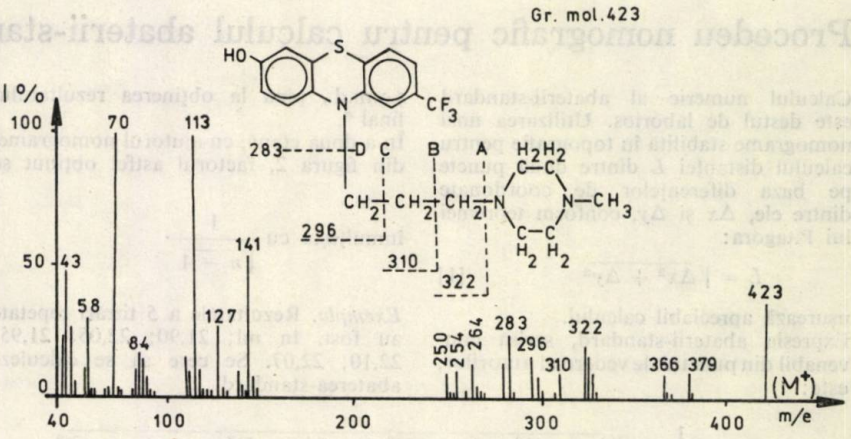


Fig. 1

Izolarea 7-hidroxitrifluoperazinei

10 ml urină trataţi cu NaOH 4M, la *p*H = 11, au fost extraşi repetat cu 40 ml dintr-o soluţie de 1,5% alcool izoamilic în heptan. După separare prin centrifugare, stratul organic a fost îndepărtat. Prin acest procedeu trifluoperazina şi metaboliţii relativ nepolari sînt îndepărtaţi din probă. Proba de urină rămasă în urma extracţiei a fost adusă la *p*H = 5,5 şi tratată cu 125 µl dintr-o soluţie de β — glucuronidază şi sulfatază (Gluculase, Sigma Chemical Co). După incubare la 37°, timp de 10 ore, amestecul a fost adus la *p*H = 9 şi extras cu 40 ml cloroform, prin agitare 30 min. După separare prin centrifugare, stratul cloroformic a fost evaporat la sec. Extractul obţinut a fost purificat prin cromatografie în strat subţire.

Determinarea spectrometrică de masă

Determinările au fost efectuate cu un aparat Varian Matt 111, prin introducerea probelor direct în camera de ionizare. Temperatura camerei de ionizare a fost de 200°C. Temperatura de eva-

Dr. MIRELA FĂGĂRĂŞAN, Institutul Medico-legal — Cluj-Napoca.
Dr. EMIL FĂGĂRĂŞAN, Institutul Medico-farmaceutic—Cluj-Napoca. Facultatea de Farmacie.

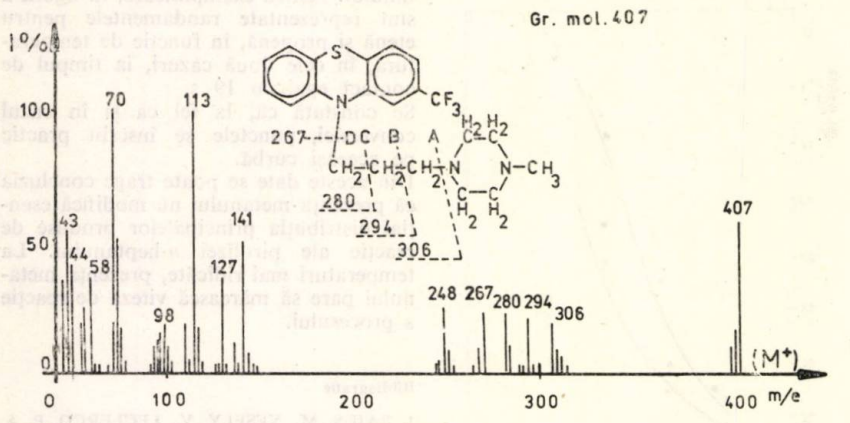


Fig. 2

porare a probelor a fost de 80°C. Ionizarea s-a făcut prin impact electronic, energia electronilor fiind de 80 eV.

Rezultate și discuții

Spectrul de masă obținut este prezentat în figura 1. Prin compararea acestui spectru de masă cu cel al trifluoperazinei netransformate (fig. 2), s-a constatat că metabolitul format prezintă picul molecular la valoarea *m/e* 423, mai mare cu 16 unități decît picul molecular al trifluoperazinei. Ionii corespunzători nucleului fenotiazinic, substituit în poziția 2 cu trifluorometil și în 10, cu un propilen, etilen, metilen sau nesubstituit în 10, care în spectrul trifluoperazinei se găsesc la valorile: 306, 294, 280, 267, 266 (fig. 2), în cazul metabolitului format se găsesc, de asemenea, la valori mai mari cu 16 unități de masă. Astfel, s-a presupus că acest metabolit ar fi 7-hidroxitrifluoperazina, care prezintă nucleul fenotiazinic substituit în poziția 7 cu un OH. Existența fragmentului ionic *m/e* 254, care probabil s-a format prin eliminarea unei grupe CO din ionul *m/e* 282, precum și prezența ionilor *m/e* 113, 127, 141 corespunzători nucleului piperazinic N-metilsubstituit și legat la celălalt azot de un metilen, etilen sau propilen, au confirmat această structură. Reacția de cuplare cu acidul sulfanilic diazotat a fost pozitivă pentru metabolit. Spectrul în UV și spectrul de masă al 7-hidroxitrifluoperazinei obținute prin sinteză au fost identice cu ale metabolitului extras. Astfel, s-a tras concluzia că acest metabolit este 7-hidroxitrifluoperazina.

Încercînd să se identifice acest metabolit în probele de urină fără hidroliza prealabilă cu β-glucuronidază și sulfatază, rezultatele au fost negative. În concluzie, acest metabolit se găsește în urina bolnavilor psihici tratați cu trifluoperazină, numai sub formă conjugată.

Bibliografie

1. BERTILSSON, L., MELLSTRÖM, B., SJÖQVIST, F.: Life Sci. 25, 1979, p. 1285.
2. COUPET, J., RAUH, C. E., Eur. J. Pharmacol. 55, 1979, p. 215.
3. JOHNSEN, H., DAHL, S. G.: Drug Metab. Disposition, 10, nr. 1, 1982, p. 63.
4. WIEST, E., PROX, A., VACHSMUTH, H., Breyer-Pfaff, in „Phenothiazines and Structurally Related Drugs: Basic and Clinical Studies", Elsevier/North Holland, Amsterdam, 1980, p. 177.

Intrat în redacție: 17.IX.1983

★

DUMITRU CEAUȘESCU, V-ELIU-CEAUȘESCU, MARINA ELIU-CEAUȘESCU

Procedeu nomografic pentru calculul abaterii-standard

Calculul numeric al abaterii-standard este destul de laborios. Utilizarea unei nomograme stabilită în topografie pentru calculul distanței L dintre două puncte pe baza diferențelor de coordonate dintre ele, Δx și Δy, conform teoremei lui Pitagora:

$$L = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2} \qquad [1]$$

ușurează apreciabil calculul.

Expresia abaterii-standard, scrisă convenabil din punctul de vedere al autorilor, este:

$$s = \frac{1}{\sqrt{n-1}} \cdot \sqrt{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \ldots (x_i - \bar{x})^2 + \ldots (x_n - \bar{x})^2}$$

în care x_i sînt rezultatele individuale ale determinărilor repetate, n — numărul lor, iar $\bar{x}$ — media determinărilor.

În prima etapă, cu ajutorul nomogramei din figura 1, se calculează factorul al doilea din partea dreaptă a expresiei date, adică rădăcina pătrată a sumei de pătrate. Inițial se adună primele două pătrate, apoi rezultatul parțial astfel obținut se adună cu al treilea pătrat ș.a.m.d., pînă la obținerea rezultatului final *.

În a doua etapă, cu ajutorul nomogramei din figura 2, factorul astfel obținut se

înmulțește cu $\frac{1}{\sqrt{n-1}}$.

Exemplu. Rezultatele a 5 titrări repetate au fost, în ml; 21,90; 22,05; 21,95; 22,10; 22,07. Se cere să se calculeze abaterea-standard.

Pentru calculul mai comod al mediei se alege o „medie de lucru" convenabilă, $\bar{x}' = 22{,}00$ ml. În raport de aceasta, expresia pentru calculul mediei va fi:

$$\bar{x} = \bar{x}' + \frac{\Sigma (x_i - \bar{x}')}{n}$$

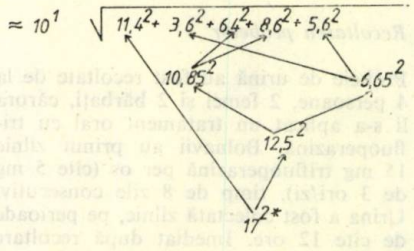
Desfășurarea calculelor este sistematizată în tabelul 1.

Odată obținută media $\bar{x}$, abaterile $x_i - \bar{x}$ se calculează, ușor adăugînd (sau scăzînd) diferența $\bar{x} - \bar{x}'$ la valorile $x_i - \bar{x}'$.

Rădăcina pătrată a sumei pătratelor va fi:

$$\sqrt{\Sigma (x_1 - \bar{x})^2} = \sqrt{0{,}114^2 + 0{,}036^2 + 0{,}064^2 + 0{,}086^2 + 0{,}056^2}$$

care este egală cu (expresie în care se operează citirile de pe nomogramă, procedînd în modul descris — pătratele care se adună două cîte două sînt marcate cu săgeți îngemănate):



$$\sqrt{\Sigma (x^4 - \bar{x})_z} = 10^{-1} \cdot 17 = 1{,}7$$

Prof. dr. DUMITRU CEAUȘESCU, Universitatea din Timișoara.
Ing. V. ELIU-CEAUȘESCU și ing. MARINA ELIU-CEAUȘESCU, Centrul de Chimie — Timișoara.

* Pentru ca eroarea grafică să fie cît mai mică (unghi de citire convenabil), termenii se adună în ordinea crescîndă (sau descrescîndă) a valorilor, și nu în orice ordine. Se pot, de asemenea, grupa doi cîte doi, după care se însumează rezultatele obținute.

* Pentru însumarea pătratelor $11{,}4^2$ și $12{,}5^2$ scările laterale ale nomogramei s-au considerat, că sînt gradate de la zero la 110 (respectiv cea centrală la 140), astfel domeniul dintre gradațiile 1 și 2 devine gradat între 10 și 20.

Tabelul 1

x_i	$x_i - \bar{x}'$	$x_i - \bar{x}$	
21,90	−0,10	−0,114	$\bar{x} = \bar{x}' + \frac{\Sigma (x_i - \bar{x}')}{n} =$
22,05	+0,05	+0,036	
21,95	−0,05	−0,064	$= 22{,}00 + \frac{0{,}07}{5} = 22{,}014$
22,10	+0,10	+0,086	
22,07	+0,07	+0,056	
Sume:	0,07	0	

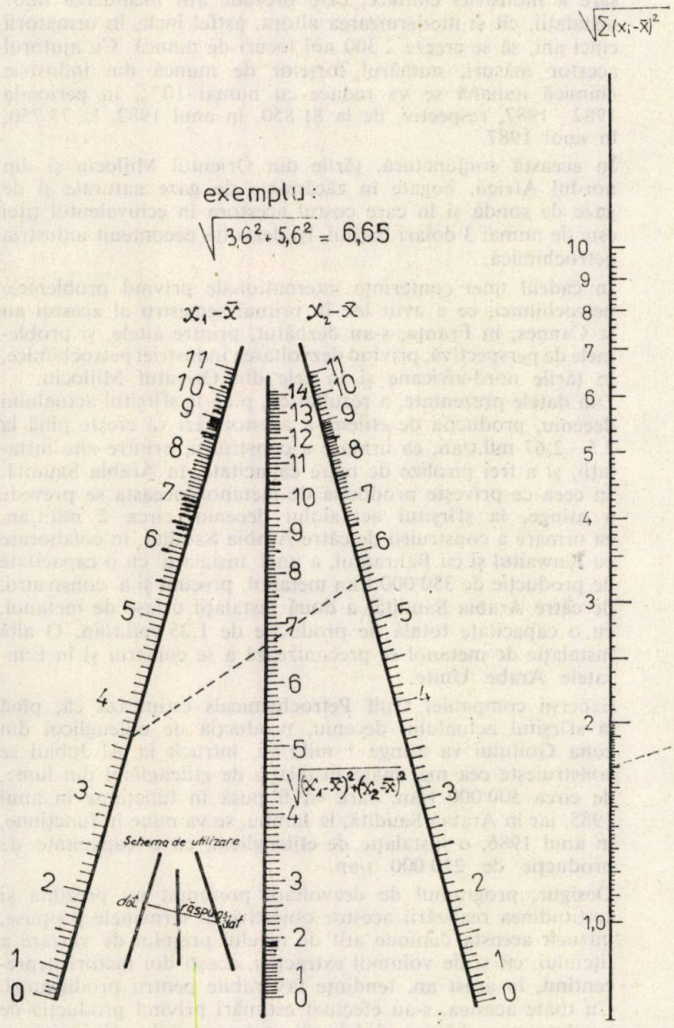


Fig. 1

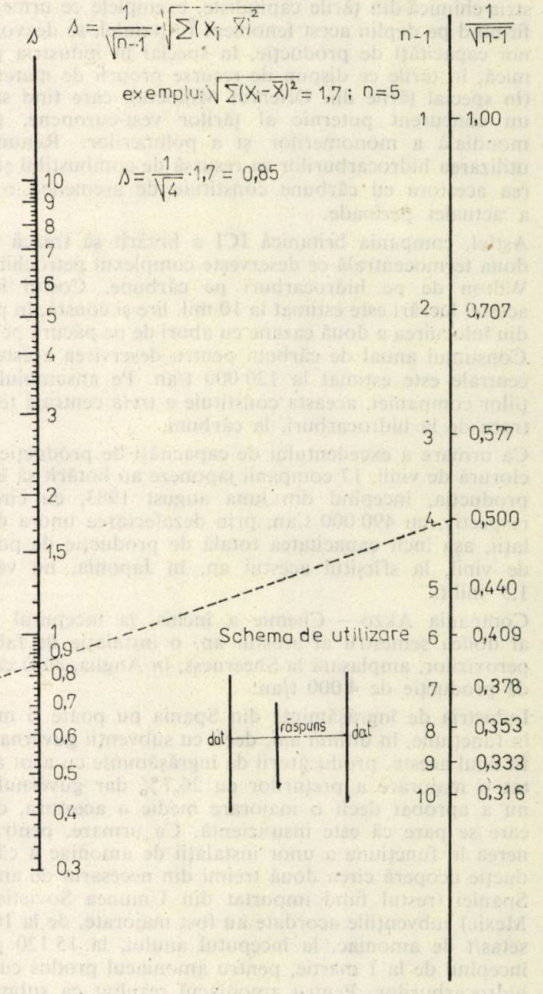


Fig. 2

În nomograma din figura 1 se arată modul de operare și se exemplifică chiar cu primele două pătrate menționate respectiv $3{,}6^2$ și $5{,}6^2$.*

Înmulțirea $s = \frac{1}{\sqrt{n-1}} \cdot \sqrt{\Sigma (x_1 - x)^2} = \frac{1}{\sqrt{5-1}} \cdot 1{,}7$ se face cu ajutorul nomogramei din figura 2. Se obține $s = 0{,}85$. Modul de operare este arătat, iar exemplificarea este făcută cu datele autorilor.

* Este de recomandat ca pentru alinierea punctelor și citirea rezultatului să se folosească o riglă din material transparent pe care este trasată o dreaptă subțire

Bibliografie

1. PENTCOVSCHI, M. V. „Nomografie", trad. din l. rusă), Ed. tehnică, București, 1952, p. 72.

Intrat în redacție: 20.VII.1983

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele aspecte din industria chimică a țărilor capitaliste

Criza economică mondială și excedentul de capacități de producție din țările capitaliste dezvoltate, dar lipsite de rezerve proprii de materii prime, se resimte, în continuare, în industria chimică din țările capitaliste, exemplele ce urmează confirmînd pe deplin acest fenomen. În paralel, se dezvoltă, însă, noi capacități de producție, în special în industria petrochimică, în țările ce dispun de resurse proprii de materii prime (în special țările din Orientul Mijlociu), care tind să devină un concurent puternic al țărilor vest-europene, pe piața mondială a monomerilor și a polimerilor. Renunțarea la utilizarea hidrocarburilor ca resursă de combustibil și înlocuirea acestora cu cărbune constituie, de asemenea, o tendință a actualei perioade.

Astfel, compania britanică ICI a hotărît să treacă cea de-a doua termocentrală ce deservește complexul petrochimic de la Wilton de pe hidrocarburi pe cărbune. Costul investiției acestei lucrări este estimat la 10 mil. lire și constă, în principal, din înlocuirea a două cazane cu aburi de pe păcură pe cărbuni. Consumul anual de cărbuni pentru deservirea acestei termocentrale este estimat la 120 000 t/an. Pe ansamblul instalațiilor companiei, aceasta constituie a treia centrală termică ce trece de la hidrocarburi, la cărbuni.

Ca urmare a excedentului de capacități de producție de policlorură de vinil, 17 companii japoneze au hotărît să își reducă producția, începînd din luna august 1983, cu circa 24%, respectiv, cu 490 000 t/an, prin dezafectarea unora din instalații, așa încît capacitatea totală de producție de policlorură de vinil, la sfîrșitul acestui an, în Japonia, nu va depăși 1,5 mil.t.

Compania Akzo — Chemie a închis, la începutul celui de al doilea semestru al acestui an, o instalație de fabricare a peroxizilor, amplasată la Sheerness, în Anglia, cu o capacitate de producție de 4 000 t/an.

Industria de îngrășăminte din Spania nu poate fi menținută în funcțiune, în ultimii ani, decît cu subvenții guvernamentale. În anul acesta, producătorii de îngrășăminte cu azot au solicitat o majorare a prețurilor cu 26,7% dar guvernul spaniol nu a aprobat decît o majorare medie a acestora, cu 9,5%, care se pare că este insuficientă. Ca urmare, pentru menținerea în funcțiune a unor instalații de amoniac a căror producție acoperă circa două treimi din necesarul de amoniac al Spaniei (restul fiind importat din Uniunea Sovietică și din Mexic) subvențiile acordate au fost majorate, de la 10 190 pesetas/t de amoniac, la începutul anului, la 15 120 pesetas/t, începînd de la 1 martie, pentru amoniacul produs cu ajutorul hidrocarburilor. Pentru amoniacul rezultat ca subprodus de la cocserii, producătorii primesc o subvenție de 4 370 pesetas/t, iar pentru importatorii de amoniac, ce îl folosesc la fabricarea îngrășămintelor, o subvenție de 4 000 pesetas/t. În Franța, industria chimică trece, de asemenea, prin mari dificultăți.

În cursul acestui an, curtea de conturi a analizat eficiența investițiilor efectuate de sectorul național al industriei chimice franceze, constatînd pierderi importante. Astfel, noua instalație de cracare de la Dunkirk, care a costat 1,5 mrd. franci, a înregistrat pierderi de 123 mil. franci, în anul 1979, 248 mil. franci, în 1980 și 458 mil. franci, în 1981. Nici în anul 1982 instalația nu a funcționat eficient. Alte instalații, și în special cele de îngrășăminte, se află într-o situație similară.

Compania italiană de stat ENI a înregistrat, în anul 1982 pierderi de circa 1,2 mrd. dolari (de zece ori mai mari decît în anul 1981) iar compania Montedison, pierderi de 509 mil. $ Tot în Italia, compania SNIA Viscoza, profilată, în principal, pe fibre chimice, și-a redus, în anul 1982, beneficiile cu 920 000 $. În fața unor astfel de situații, autoritățile italiene au creat, în cadrul ministerului industriei, un plan de redresare a industriei chimice, care prevede atît închiderea unor instalații, cît și modernizarea altora, astfel încît, în următorii cinci ani, să se creeze 2 300 noi locuri de muncă. Cu ajutorul acestor măsuri, numărul forțelor de muncă din industria chimică italiană se va reduce cu numai 10%, în perioada 1982—1987, respectiv, de la 81 850, în anul 1982, la 73 750, în anul 1987.

În această conjunctură, țările din Orientul Mijlociu și din nordul Africii, bogate în zăcăminte de gaze naturale și de gaze de sondă și în care costul acestora în echivalentul țiței este de numai 3 dolari barilul, își dezvoltă necontenit industria petrochimică.

În cadrul unei conferințe internaționale privind problemele petrochimiei, ce a avut loc în primul semestru al acestui an la Cannes, în Franța, s-au dezbătut, printre altele, și problemele de perspectivă, privind dezvoltarea industriei petrochimice, în țările nord-africane și în cele din Orientul Mijlociu.
Din datele prezentate, a rezultat că, pînă la sfîrșitul actualului deceniu, producția de etilenă a acestor țări va crește pînă la 2,5—2,67 mil.t/an, ca urmare a construirii, printre alte instalații, și a trei pirolize de mare capacitate, în Arabia Saudită. În ceea ce privește producția de metanol, aceasta se prevede a atinge, la sfîrșitul actualului deceniu, circa 2 mil.t/an, ca urmare a construirii de către Arabia Saudită, în colaborare cu Kuwaitul și cu Bahrainul, a unei instalații cu o capacitate de producție de 330 000 t/an metanol, precum și a construirii, de către Arabia Saudită, a două instalații uriașe de metanol, cu o capacitate totală de producție de 1,25 mil.t/an. O altă instalație de metanol se preconizează a se construi și în Emiratele Arabe Unite.

Experții companiei Gulf Petrochemicals estimează că, pînă la sfîrșitul actualului deceniu, producția de etilenglicol din zona Golfului va atinge 1 mil.t/an, întrucît la Al Jubail se construiește cea mai mare instalație de etilenglicol din lume, de circa 500 000 t/an, care va fi pusă în funcțiune în anul 1985, iar în Arabia Saudită, la Iambu, se va pune în funcțiune, în anul 1986, o instalație de etilenglicol, cu o capacitate de producție de 220 000 t/an.

Desigur, programul de dezvoltare prezentat nu prezintă și certitudinea realizării acestor obiective în termenele propuse, întrucît aceasta depinde atît de nivelul prețului de vînzare a țițeiului, cît și de volumul extracției, acești doi factori neprezentînd, în acest an, tendințe favorabile pentru producători. Cu toate acestea, s-au efectuat estimări privind producția de produse petrochimice pînă la sfîrșitul acestui deceniu, cum era și normal, între două limite. Acestea sînt prezentate, în mii t/an, pe ansamblul țărilor din zona Golfului și a celor nord-africane, în tabelul 1.

Din examinarea tabelului 1, rezultă că cele mai mari sporuri de capacități se vor realiza în cea de-a doua jumătate a actualului deceniu, atît la monomeri, cît și la polimeri. Singurul produs care, în această perioadă, nu se întrevede a cunoaște un spor de capacitate este metanolul, pentru care, în ultimii doi-trei ani, s-au construit pe plan mondial (în special în Uniunea Sovietică și Canada) capacități uriașe de producție.
La datele prezentate trebuie adăugat și faptul că la diversificarea gamei de produse petrochimice din țările menționate s-au oferit să colaboreze și companii din țări europene.
Astfel, compania Neste din Finlanda intenționează să coopereze cu Arabia Saudită, în vederea construirii, în comun, a unei instalații de metilterțiarbutileter, cu atît mai mult cu cît

Tabelul 1

	1983	1984	1985	1989
Etilenă	730–868	730–868	1 836–1 974	2 536–2 674
Metanol	700–750	1 030–1 080	2 010–2 060	2 010–2 060
Hidroxid de sodiu	—	—	377	377
Butan	—	—	—	134
Etanol	—	—	281	281
Etilbenzen	—	—	327	327
Dicloretan	—	—	454	454
Etilenglicol	—	—	450–750	800–1 100
Polietilenă de înaltă densitate	60	60	150	450
Polietilenă de joasă densitate şi liniară	220–260	220–260	670–850	780–960
Policlorură de vinil	142	142	222	340
Stiren	—	—	295	295
Polipropilenă	171	171	171	239
Clorură de vinil monomer	—	—	100	202

pe piaţa vest-europeană, în cea de-a doua jumătate a actualului deceniu, utilizarea tetraetilplumbului, ca aditiv la benzine, va fi total interzisă, iar alt înlocuitor, mai bun şi mai lipsit de toxicitate decît metilterţiarbutileterul, nu se cunoaşte, iar capacităţile anunţate a se construi în Europa par a fi, cel puţin pentru moment, insuficiente pentru acoperirea necesarului estimat. La aceasta ar mai trebui adăugat faptul că, datorită costurilor materiilor prime folosite, produsele fabricate în zona Golfului vor fi cu mult mai ieftine decît cele realizate pe piaţa vest-europeană sau cea nord-americană.

Chiar şi la produsele petrochimice fabricate din gaze naturale, în Canada, unde preţul acestora este subvenţionat, costul produselor petrochimice rezultat va fi de mai multe ori mai mare decît cel realizat, de exemplu, în Arabia Saudită.

Convenţii de colaborare pentru realizarea de noi instalaţii s-au încheiat recent şi între compania vest-germană Hoechst şi Kuwait, iar alte convenţii, privind realizarea de diferite instalaţii de policlorură de vinil, polistiren şi metilterţiarbutileter, se încheie atît de firme vesteuropene şi nord-americane, cît şi de firme japoneze, cu Arabia Saudită.

La sfîrşitul acestui deceniu, cînd toate instalaţiile preconizate, a fi realizate vor fi puse în funcţiune, numai Arabia Saudită, singură, va prezenta un disponibil de produse petrochimice pentru export, de circa 4,5 mil.t/an, ceea ce reprezintă, în preţuri actuale, un volum de export anual de 5 mrd. $ respectiv, circa 4% din capacităţile actuale mondiale instalate în industria petrochimică.

Acţiunea de dezvoltare a industriei petrochimice din zona Golfului şi din nordul Africii, cu toate că prezintă extraordinarul avantaj al unor costuri extrem de reduse, nu este lipsită total de preocupări în ceea ce priveşte desfacerea producţiei, întrucît ţările capitaliste dezvoltate, cu capacităţi de producţie neutilizate, vor impune, desigur, bariere vamale produselor petrochimice importate.

Din aceste motive, experţii din zona Golfului prevăd că desfacerea produselor petrochimice va avea loc, cu preponderenţă, în ţările din sud-estul Asiei şi în China, precum şi în ţările în curs de dezvoltare, incluse în tabelul 2, în coloana „alte zone", ponderea exportului în S.U.A., Europa de Vest şi Japonia, în procente, din exportul total fiind relativ mică, în special pentru polietilene şi etilenglicol, aşa cum rezultă din tabelul 2, privind distribuţia exportului, pe zone, în procente, din exportul total.

În schimb, se prevede a se exporta în ţările industrializate materii prime petrochimice de bază. Astfel, 90% din exportul de etanol şi 75% din cel de dicloretan şi stiren se prevăd a fi orientate către S.U.A., iar din exportul total de uree, 50% se prevede a fi exportat în Japonia.

De altfel, aceste previziuni concordă cu realităţile din acest an. Astfel, Quatarul, care a dat în funcţiune, în ultimii ani, importante capacităţi de producţie de uree, îşi exportă produsele în India, Pakistan şi Iran, iar metanolul produs în Arabia Saudită este exportat în India şi Japonia şi, parţial, şi în ţările vest-europene.

Într-un referat prezentat de directorul general al companiei petrochimice a Arabiei Saudite (SABIC), acesta a menţionat

Tabelul 2

Produsul	S.U.A.	Europa de Vest	Japonia	Alte zone
Polietilenă de joasă densitate	5	20	5	70
Polietilenă de înaltă densitate	10	20	—	70
Etilenglicol	20	15	15	50
Dicloretan	75	—	25	—
Stirenul	75	—	25	—
Etanol	90	—	10	—
Metanol	50	15	35	50
Uree	—	—	50	60
Sodă caustică	40	—	—	

că instalaţiile petrochimice, realizate în ţara sa, au prezentat, la punerea în funcţiune, indicatori de investiţii mai buni decît cei prevăzuţi în proiectele iniţiale şi că experienţa acumulată cu această primă generaţie de instalaţii permite să se tragă concluzia că o nouă etapă de investiţii se va realiza în condiţii tot mai eficiente.

Astfel, iniţial s-a apreciat că, datorită condiţiilor locale de lucru şi lipsei de experienţă a constructorilor locali în activitatea de construcţii-montaj, costul acestora va fi în Arabia Saudită cu 30–40% mai mare decît în ţările industrializate vest-europene şi productivitatea muncii va fi, din aceleaşi motive, în zona Golfului, de numai 63%, din cea realizată la instalaţii similare în S.U.A.

Practica a dovedit, însă, că, cu toată lipsa de experienţă proprie în activitatea de construcţii-montaj, costul acesteia a fost cu numai 25% mai mare, iar productivitatea muncii a atins 94% din cea realizată în ţările industrializate.

În aceste condiţii, nu poate fi trecută cu vederea o deplasare lentă, dar continuă, a industriei chimice, în general, şi a celei petrochimice, în special, dinspre ţările ce deţin o bogată experienţă tehnologică, dar sînt lipsite de o bază proprie de materii prime sau le deţin în cantităţi insuficiente, către ţări lipsite, practic, de o experienţă tehnologică bogată, dar care deţin importante zăcăminte de hidrocarburi.

Acest fenomen ar putea să continue și în deceniul următor, cînd noua generație de procedee de gazeificare sau de lichefiere a cărbunilor, cercetate și experimentate, în prezent și în anii care urmează, în țările lipsite de rezerve proprii de hidrocarburi dar care dețin zăcăminte importante de cărbuni, vor începe să fie aplicate industrial pe scară largă, întrucît vor fi competitive și vor crea o independență economică a acestora din urmă, renunțîndu-se, treptat, la actuala dependență de hidrocarburi. Mulți experți apreciază că acest proces se va desfășura pe o durată de cel puțin trei decenii, datorită, pe de-o parte eforturilor uriașe de investiții, pe care le implică carbochimia, și, pe de altă parte, necesității perfecționării actualelor procedee de construcție a moleculelor organice, „atom cu atom", dar rezultatele parțiale obținute, pe plan mondial, pînă acum, deși constituie abia un început, sînt, de fapt, premize realiste pentru realizarea acestui proces, în care chimia va demonstra, încă o dată, că dispune de posibilități suficiente pentru a scoate omenirea din impas.

ECN 1081–85/1983

Unele tendințe în producția de aminoacizi

Industria de aminoacizi cunoaște, pe plan mondial, o producție de 460–500 000 t/an, produsul de cel mai mare tonaj fiind glutamatul de sodiu, a cărui producție mondială este apreciată la 270–300 000 t.

Importanța aminoacizilor a crescut substanțial în ultimii ani, ei fiind întrebuințați ca adaosuri în alimentația umană, la furajarea animalelor și a păsărilor, precum și ca materii prime, în industria de medicamente.

Fabricația glutamatului monosodic a început din primul deceniu al acestui secol, dar o adevărată dezvoltare industrială trebuie considerată ca începută din anul 1955, cînd, în Japonia, a fost aplicat pe scară industrială un procedeu de fermentație pentru obținerea acidului glutamic, din glucoză și amoniac.

De atunci, aminoacizii, obținuți prin sinteză sau biosinteză, au început să fie utilizați pe scară tot mai largă la furajarea animalelor și a păsărilor.

Astfel, consumul mondial de L-lizină, în acest scop, a crescut de la 1 500 t, în anul 1968, la peste 6 000 t, în anul 1972, pentru a depăși acum 40 000 t/an, iar cel de D.L. metionină a crescut de la 15 000 t, în anul 1968, la 35 000 t, în 1972, pentru a depăși, în prezent, 110 000 t, acest aminoacid ocupînd, din punctul de vedere al tonajului, locul doi în producția mondială de aminoacizi.

Din consumul total de metionină, o treime se consumă în Europa, o treime în S.U.A., iar restul de o treime în celelalte țări. Pînă la sfîrșitul acestui deceniu, specialiștii apreciază că, în S.U.A., consumul de D.L. metionină va spori cu un indice mediu anual de 2–3%, iar cel de lizină cu 2–5%. În Europa, care consumă circa jumătate din producția de metionină realizată pe acest continent, se apreciază că, pînă la sfîrșitul actualului deceniu, nu va apare un spor de consum, datorită, produselor naturale bogate în metionină și folosite în furaje ca șroturile de soia sau făina de pește, ale căror prețuri nu au crescut în proporțiile în care au crescut prețurile materiilor prime necesare sintezei metioninei.

Principalele capacități de producție din lume, în anul 1983 au fost următoarele, în t/an:

R.F. Germania	75 000
Franța	75 000
S.U.A.	40 000
Uniunea Sovietică	20 000
Japonia	25 000
Italia	15 000
Brazilia	20 000
Mexic	5 000
Spania	5 000

În ceea ce privește L-lisina cel mai mare producător este o companie franco-japoneză, Eurolysine, care dispune, în Franța, de instalații cu o capacitate totală de producție de 20 000 t/an. Un alt mare producător de L-lisină este compania japoneză Kyowa, care deține, în Japonia, o instalație cu o capacitate de producție de 10 000 t/an L-lisină și construiește, în S.U.A., o instalație similară, cu o capacitate de producție de 7 500 t/an la Missouri. În Mexic, compania Fernaz deține o instalație de L-lisină, de 5 000 t/an, construită tot în colaborare cu compania Kyova, iar, în Spania, în anul 1984, va fi pusă în funcțiune o instalație de 6 000 t/an, care urmează a fi dublată și a cărei producție va fi exportată în S.U.A., unde necesarul de L-lisină se apreciază că va spori la 15 000 t/an.

Compania japoneză Toray deține și ea o instalație, de 4 000 t/an, L-lisină. În celelalte țări, specialiștii apreciază că există instalații de fermentație pentru obținerea L-lisinei cu o capacitate totală de producție, de circa 15 000 t/an.

Proiecte în curs de realizare se află în numeroase țări ale Pieței Comune.

Triptofanul, un aminoacid esențial, se produce, în cantități relativ mici, datorită faptului că pentru utilizări furajere este prea scump. Punerea la punct, în anul 1982, de către compania japoneză Mitsui Toatsu, a unui procedeu enzimatic pentru obținerea triptofanului din indol și un derivat al propilenei, precum și a unui alt procedeu, al companiei italiene Snamprogetti, de obținere din indol și serină, cu un randament de pînă la 80%, a permis reducerea substanțială a prețului de cost al triptofanului.

În R.F. Germania, compania Diamalt a pus la punct, de asemenea, un nou procedeu de fermentație pentru obținerea triptofanului. Compania japoneză a pus în funcțiune, în 1983, o nouă instalație, pentru obținerea prin biosinteză a triptofanului, cu o capacitate de producție de 300 t/an, iar compania Mitsui Toatsu a construit, de asemenea, o instalație de triptofan, de 200 t/an, precum și instalații de cisteină și serină.

Alți producători, mai mici, de triptofan, numai pentru scopuri farmaceutice, sînt companiile japoneze Ajinomoto, Kyowa și Tanabe, iar, în afara Japoniei, compania vest-germană Degussa. Industria de medicamente consumă, pe plan mondial, circa 2 000 t de aminoacizi, din care, jumătate sînt folosiți sub formă de perfuzii injectabile. Consumul mondial al acestora este apreciat la sub necesarul real, întrucît în țările în curs de dezvoltare, care nu au condiții de fabricație corespunzătoare, ele se administrează în cantități mai mici decît în țările dezvoltate.

Cercetări recente au lărgit domeniile de utilizare a aminoacizilor în industria de medicamente. Prin asocierea acestora sau în amestec cu săruri minerale și cu alte substanțe medicamentoase, s-au obținut produse noi, lipsite de toxicitatea medicamentelor pe care le înlocuiesc și cu efecte terapeutice superioare.

În industria alimentară, ca agenți aromatizanți ai supelor și a altor alimente conservate, se folosesc, pe plan mondial, circa 270 000 t de glutamat de sodiu, consumul acestuia marcînd o tendință de creștere, în viitorul apropiat.

Astfel, numai în R.F. Germania, consumul de glutanat de sodiu se apreciază că va crește, de la 14 000 t, în anul 1982, la circa 22 500 t, în anul 1985.

Un aminoacid care se apreciază că va cunoaște cel mai spectaculos indice de creștere a producției (de pînă la 100% anual) este L-fenilamina, care servește la fabricarea aspartamului (L-aspartil l-fenil alanină (care este în prezent considerat ca fiind agentul de îndulcire cel mai lipsit de toxicitate). Aspartamul este de circa 20–30 de ori mai scump decît zaharina.

Cu toate acestea, specialiștii apreciază că, în scurt timp, aspartamul va înlocui cel puțin 70% din consumul actual de zaharină, în fabricarea băuturilor răcoritoare.

În industria cosmetică, se apreciază că, anual, se consumă circa 2 000 t/an aminoacizi, cel mai important fiind L-cisteina. Principalii producători de cisteină sînt companiile Diamalt, cu o producție de 500 t/an, și Degussa, cu o producție de 300 t/an. Un alt produs important este glicina, a cărei producție se apreciază că va atinge, pe plan mondial, peste 4 000 t, în anul 1985. O parte din glicină se utilizează în băuturi răcoritoare, pentru a masca gustul amar al zaharinei, iar restul la prepararea unor soluții tampon, în industria cosmetică și de medicamente. De asemenea, este folosit ca agent de

Tabelul 1

Aminoacidul	Concentraţie, g/l	Randament, %	Microorganismul utilizat
Lisina	32	32	brevibacterium bravum
	44	22	corynebacterium glutamicum
Alanina	40	40	corynebacterium gelatinosum
Acid glutanic	39	39	brevibacterium bravum
Prolina	29	29	brevibacterium bravum
Homoserina	15	15	corynebacterium bravum
Treomina	18	18	brevibacterium bravum
Isoleucina	15	15	brevibacterium bravum
Leucina	28	21	brevibacterium lactofermentun
Valina	23	29	brevibacterium lactofermentum
Ornitrina	26	26	corynebacterium glutanicum
Arginina	29	29	brevibacterium bravum
Triptofanul	1,9	1,9	brevibacterium bravum
	6,1	7,6	baccilus subtilis
Fenilalamina	2,2	2,2	brevibacterium bravum
	6	7,5	baccilus subtilis
Histidina	10	10	brevibacterium bravum

dispersie în industria de materiale plastice şi în cea a agenţilor auxiliari textili. Principalii producători de glicină sînt compania japoneză Yugi Kogyo, care dispune de o capacitate de producţie de 5 000 t/an şi compania japoneză Grace, cu 1 000 t/an această ultimă companie acoperind, prin producţia sa, 90% din necesarul de glicină al SUA.
Glicina şi D-valina au început să fie utilizate şi în agricultură, în S.U.A. valina fiind folosită ca materie primă pentru fabricarea unor insecticide.

Mulţi aminoacizi de mic tonaj se produc în instalaţii de fermentaţie universale, în cantităţi ce depind de cerinţele pieţei În fabricaţia aminoacizilor, se folosesc diferite procedee, ca procedee de extracţie sau de izolare din hidrolizate de proteine, metode de fermentaţie, metode enzimatice sau de sinteză chimică.
În domeniul extracţiei, filiala franceză a companiei Degussa a pus la punct unul dintre procedeele cele mai perfecţionate. Ca materii prime, se folosesc deşeuri bogate în cheratină ca deşeuri de piele, păr, făină de sînge etc.
Procedee de fermentaţie pentru obţinerea aminoacizilor au fost puse la punct, în majoritatea cazurilor, în Japonia. În general, aceste procedee folosesc materii prime mai ieftine şi implică metode de izolare şi purificare mai simple. În ultimii ani, s-au pus la punct tehnologii continue, catalizate cu ajutorul enzimelor obţinute şi extrase din microorganisme şi fixate pe suporţi de polimeri. Pe această linie, procedeul continuu de obţinere a L-asparaginei din Japonia constituie un exemplu. Compania Degussa a înfiinţat, în anul 1982, un institut de cercetări axat pe noua concepţie de obţinere a aminoacizilor, cu ajutorul reactoarelor cu membrane enzimatice. În cadrul acestui institut, pot fi produse, la nivel de 5 t/lună, următorii aminoacizi: alanină, fenil-alamină, triftofan şi valină. Prin acest procedeu, pierderile de enzime sînt minime, întrucît acestea sînt fixate pe membrane. L-aminoacizii se obţin în reactoare cu membrane enzimatice, din acetil derivaţii racemici.
În tabelul 1 se indică randamentele obţinute şi concentraţia rezultată în cazul obţinerii aminoacizilor prin fermentaţie, precum şi microorganismele folosite.
În producţia de aminoacizi, se întrevede, în continuare, o puternică întrecere între producătorii de aminoacizi japonezi şi restul producătorilor, pe linia găsirii unor noi tehnologii, care să permită obţinerea acestora la costuri cît mai reduse şi la o puritate cît mai înaintată, situaţie în care, extinzîndu-se utilizarea lor, atît cantitativ cît şi din punctul de vedere al diversificării, producţia mondială de aminoacizi ar spori în salturi spectaculoase şi foarte repede. Din acest punct de vedere, se consideră că bioingineria va aduce un aport important la dezvoltarea producţiei de aminoacizi, în anii care urmează, costurile actuale şi domeniile actuale de utilizare neconstituind criterii privind evoluţia producţiei şi a consumului mondial de aminoacizi.

Chem. Ind. 5/1983

M.L.

tehnico-ştiinţifice

Utilizarea substanţelor active de suprafaţă la sondele de petrol

Procedeele de extracţie actuale nu permit să se recupereze total ţiţeiul conţinut în zăcăminte, cea mai mare parte, aproximativ 70%, rămînînd prizonieră în mediul poros de la fundul sondei. În prezent, Societatea PCUK în colaborare cu specialiştii petrolişti a studiat un procedeu care constă în injectarea în zăcămînt fie a unor soluţii apoase active de suprafaţă, fie a unor microemulsii, compuse din apă de zăcămînt, ţiţei şi dintr-o formulare de substanţă activă de suprafaţă adaptată la zăcămîntul respectiv. Această formulare permite reducerea tensiunii interfaciale dintre apa de zăcămînt şi ţiţei şi asigură astfel solubilizarea şi mobilitatea ţiţeiului. Substanţele active de suprafaţă propuse de PCUK sînt, în general, derivaţi de oxid de etilenă sau de oxid de etilenă şi oxid de propilenă. De asemenea, se fac cercetări pentru utilizarea în acest scop a sulfonaţilor şi de obţinere de sulfonaţi adaptaţi la fiecare tip de zăcămînt.

Inf. Chim. nr. 227, iun-iul. 1982, p. 75

L.B.

Doi alcaloizi antitumorali

Alcaloizii extraşi din brebenocul de Madagascar, Vinblestina-1 şi Vincristina-2, prezintă activitate antitumorală dar au două dezavantaje: un conţinut slab în plante şi toxicitatea care prezintă efecte secundare. Institutul de chimie a substanţelor naturale din Gif-sur-Yvette, după descoperirea unor metode originale de sinteză, a trecut la prepararea a două noi clase de analogi structurali ai vinblestinei, prin modificarea scheletului anhidrovinblastinei. Acestea sînt nor-2,5'-anhidrovinblastina sau navelbina-6 şi compuşii din seria seco-5',6',7', unde grupele funcţionale nou introduse pot fi foarte variate. Studiile toxicologice efectuate pe animale au pus în evidenţă o toxicitate slabă a navelbinei-6, în raport cu cea a vinblastinei-1.

Inf. Chim. nr. 227, iun-iul. 1982, p. 79

L.B.

Consumuri comparate de energie la noile procedee de sinteza ureei

În procedeele apărute în literatură în ultimii trei ani, a început să se reflecte efortul făcut de specialiştii în sinteza ureei în reducerea consumurilor energetice, care, chiar dacă aparent au efecte minime, la nivelul instalaţiilor de mare capacitate (1500 t/zi) şi la preţurile actuale ale resurselor energetice, repre-

Tabelul 1

Procedeul	Stamicarbon	IDR	ACES
Reactorul de uree:			
Temperatura de lucru, °C	183	193	185
Presiunea de lucru, at	140	200	175
Raport molar amoniac/bioxid de carbon	2,95	4,0	4,0
Grad de conversie al amoniacului, %	41,0	35,8	35,6
Grad de conversie al bioxidului de carbon	60,4	71,7	71,3
Raport molar apă/bioxid de carbon	0,39	0,42	0,42
Temperatură de lucru vîrf/bază, °C	—	195/205	—
Presiunea de lucru, at		200	
Presiunea aburului, at		23	—
Conținutul în amoniac al efluentului, %	—	36	—
Conținutul în bioxid de carbon al efluentului, %	—	7	—
Al doilea striper:			
Temperatura de lucru vîrf/bază °C	187/160	210/180	188/175
Presiunea de lucru, at	140	200	175
Presiunea aburului, at	17	23	21
Conținutul în amoniac al efluentului, %	7,5	13,0	12,2
Conținutul în bioxid de carbon al efluentului, %	10,3	13,0	14,0
Condensatorul de carbamat:			
Presiunea de lucru, at	140	200	175
Presiunea aburului, at	4,5	9,0	6,0
Decomposerul de presiune medie			
Temperatura de lucru, °C	—	155	160
Presiunea de lucru, at	—	20	20
Presiunea aburului, at	—	6,5	—
Conținutul în amoniac al efluentului, %	—	9,3	9,1
Conținutul în bioxid de carbon al efluentului, %		4,3	3,2
Condensatorul de carbamat de presiune medie:			
Temperatura de lucru, °C	—	110	114
Presiunea de lucru, at		20	20
Conținutul în apă al carbamatului, %	—	20	19
Debitul de carbamat, kg./t uree		635	785
Decomposerul de presiune joasă:			
Temperatura de lucru, °C	135	155	140
Presiunea de lucru, at	4,2	6	3
Presiunea aburului, at	4,5	6,5	5,0
Conținutul în amoniac al efluentului, %	2,1	2,7	1,0
Conținutul în bioxid de carbon al efluentului, %	1,1	0,8	0,3
Condensatorul de carbamat de joasă presiune:			
Temperatura de lucru, °C	88	45	40
Presiunea de lucru, at	4	6	3
Conținutul în apă al carbamatului, %	31	33	37
Debitul de carbamat, kg/t uree	490	337	350

zintă economii de ordinul sutelor de mii de dolari, anual, în comparație cu procedeele convenționale.

În cele ce urmează, se prezintă, comparativ, consumurile energetice, pe tona de uree, la procedeul Stamicarbon cu stripare de bioxid de carbon, la procedeul IDR (cu dublă reciclare izobarică), al companiei Montedison, și la procedeul ACES, al companiei Toyo Engineering.

În tabelul 1 se indică, comparativ, pe secții de fabricație, principalii parametri de funcționare, la cele trei procedee. În condițiile de lucru menționate: consumurile specifice de abur în kg/t uree sînt date în tabelul 2.

Luînd în calcul un preț mediu al aburului de 12 $/t și al energiei electrice necesare acționării pompelor de 0,045 $/kWh, costul comparativ al energiei pe cele 3 procedee în $/t de uree este dat în tabelul 3

Desigur, în funcție de condițiile locale care determină, în final, costul aburului și al energiei electrice, costul total al energiei pe tona de uree se poate schimba. Oricum, în valori absolute, din datele publicate rezultă că procedeul Stamicarbon prezintă consumurile energetice cele mai reduse.

Nitrogen 143/1983.

M.L.

Progrese în industria azotului

Necesitatea reducerii costurilor și, în special, a consumurilor energetice în industria azotului, a cărei capacitate de producție, pe plan mondial, este departe de a fi utilizată integral și al cărui consum nu manifestă tendințe de creștere, datorită prețurilor prohibite pentru agricultori, în multe țări, a generat ample activități de cercetare, în toată lumea.

Astfel, în cadrul institutului de cercetări fizice și chimice din Japonia, s-a pus recent la punct un procedeu de sinteză a amoniacului, ce decurge la temperatura normală și la presiuni joase (între 1 și 10 at), cu ajutorul microundelor. Cercetătorii japonezi afirmă că, în aceste condiții, amoniacul se obține cu un consum energetic mai redus cu 20% față de cel realizat prin procedeele convenționale.

Procedeul constă din supunerea reactanților (azotul și hidrogenul) unor radiații cu microunde, care activează atomii de hidrogen și de azot, amoniacul formîndu-se, în aceste condiții, cu ușurință.

Tot cercetătorii japonezi, aparținînd companiei Toyo Engineering au pus la punct, în fază pilot, un procedeu de reformare cu vapori a hidrocarburilor, ce permite obținerea unui gaz de sinteză bogat în hidrogen, pornind de la fracțiuni petroliere grele, ca de exemplu cele rezultate ca reziduuri de la distilarea atmosferică și în vid. Acest procedeu, denumit TMR-R(Total Hydrocarbon Reforming Rezidues) constă în folosirea a doi noi catalizatori. Instalația pilot, în care s-a experimentat noul procedeu, a fost echipată cu un reformer primar, confecționat dintr-o țeavă cu o lungime de încălzire de 10 m, în care s-au introdus reziduurile grele petroliere, în amestec cu aburul supraîncălzit, la temperatura de peste 800°C. De aici, gazele au fost trecute prin două reformere secundare, montate în paralel, și, apoi, printr-un scruber. Catalizatorii folosiți nu conțin bioxid de siliciu. Catalizatorul T 12, folosit în primul reformer, conține 51% oxid de calciu și 48% oxid de aluminiu, iar catalizatorul T 12, folosit în reformerul secundar, conține 40% oxid de calciu, 45% oxid de aluminiu și 15% oxid de nichel. Din experimentările făcute, a rezultat că activitatea catalitică a catalizatorului T 12 s-a menținut neschimbată, după 4 000 de ore de funcționare continuă.

În instalația pilot menționată, s-a experimentat numeroase reziduuri petroliere,

Tabelul 2

Procedeul	Stamicarbon	IDR	ACES
Abur pentru turbină (120 at 480°C)	731	809	774
Abur de medie presiune rezultat din turbină	660 (18 at 262°C)	550 (24 at 289°C)	494 (22 at 280°C)
Producția de abur de joasă presiune	932 (4,5 at)	910 (9 at)	511 (6 at)
Consumul de abur de joasă presiune	675	831	511
Abur de joasă presiune cedat în exterior	257	79	0

Tabelul 3

Procedeul	Stamicarbon		IDR		ACES	
	consum specific	$/t uree	consum specific	$/t uree	consum specific	$/t uree
Abur,	0,731 t/t	0,77	0,809 t/t	9,71	0,744 t/t	9,29
Energie electrică	15 kWh/t	0,68	18,4 kWh/t	0,83	18,1 kWh/t	0,81
Total cost energie		9,45		10,54		10,10

provenite atît de la distilarea atmosferică, cît și de la distilarea în vid, din țițeiuri de proveniență diferită.

Debitul de reziduuri introduse în instalația de reformare a fost de 80 kg/h, iar raportul dintre aburi și carbon, în jur de 4.

În tabelul 1 se indică condițiile de lucru utilizate și compoziția gazelor reformate, în cazul utilizării ca sursă de hidrocarburi a reziduurilor rezultate de la distilarea atmosferică (prima coloană de cifre) și în cazul utilizării reziduurilor rezultate de la distilarea în vid (a doua coloană de cifre) folosind ca materii prime în distilare un amestec de țiței greu din Iran, în proporție de 71%, un țiței greu arab, în proporție de 11% și țiței de Khafuji, în proporție de 18%.

Pe linia reducerii consumurilor energetice în sinteza amoniacului, ar mai fi de menționat și extinderea procedeului de purificare a gazelor de sinteză C.F. Braun, care a fost introdus în Europa în 1982 de compania BASF, la instalația de la Ludwigshafen.

Acest procedeu, în care purificarea gazelor de sinteză cuprinde și o fază criogenică, este introdus și la o instalație de 1 500 t/zi amoniac, ce va fi pusă în funcțiune pînă la sfîrșitul acestui an, în Olanda, iar compania franceză Creusot-Loire preconizează să îl introducă într-o instalație de 1 000 t/zi, ce funcționează prin procedeul Montedison, cu prilejul reparațiilor capitale ce se prevăd la această instalație, în 1984.

În procedeul Braun, în reformerul secundar se introduce o cantitate de aer mai mare decît cea necesară stoichiometric, situație în care consumul de combustibil se reduce în reformerul primar, precum și dimensiunile acestuia. În aceste condiții, reformerul primar funcționează la un raport aburi: carbon, de circa 3, și la o temperatură de ieșire a gazelor, de circa 700°C, față de instalațiile convenționale, la care raportul aburi: carbon este de circa 3,5, iar temperatura de ieșire a gazelor, de circa 830°C. În aceste condiții, reformerul secundar poate fi exploatat în condiții mai puțin severe, temperatura de ieșire a gazelor din acesta fiind de circa 900°C, față de 1 000°C, cît este în cazul procedeelor convenționale. Cauza, pentru care instalația poate fi exploatată în noile condiții, constă din includerea unei instalații de purificare criogenică a gazelor, înainte de introducerea acestora în reactorul de sinteză a amoniacului.

În instalația de purificare criogenică, excesul de azot introdus cu aerul în reformerul secundar, împreună cu metanul și cu majoritatea substanțelor inerte, pot fi eliminate din gazele de sinteză, singura impuritate care trece fiind argonul.

Pe linia acidului azotic, cercetările efectuate în ultimii ani s-au axat, în principal, pe recuperarea platinului și al rodiului, din care se confecționează sitele de catalizatori, în vederea reducerii costului acidului azotic. Pierderile de catalizatori pe tona de acid azotic sînt cu atît mai mari, cu cît presiunea la care are loc oxidarea este mai mare. Majoritatea pierderilor sînt determinate de volatilizarea platinului și a oxidării acestuia la oxid de platin.

Pierderi suplimentare apar și datorită vibrației sitelor de catalizator, în timpul exploatării sau a manipulării sitelor. În general, sitele de catalizatori sînt exploatate continuu, pînă se semnalează o scădere semnificativă în randamentul de oxidare a amoniacului, cînd sînt scoase din exploatare și cînd se constată că au pierdut 15% din greutatea inițială.

În tabelul 2 se indică pierderile medii de platin în g/t de acid azotic în funcție de condițiile de oxidare a amoniacului folosite.

Prețul actual al platinului, care este în medie de 13 $/g (față de 7,4 $/g, în anul 1979) pune cu multă acuitate problema recuperării acestuia.

Cele mai vechi instalații de recuperare foloseau filtre mecanice, umplute cu vată de sticlă sau fibre de asbest, ampla-

Tabelul 1

Materia primă:		
— greutate specifică	0,944 (15/4°C)	1,03 (85/25°C)
— sulf, %	2,46	4,23
— raportul C/H	7,10	7,92
— azot, %	0,40	0,40
— vanadiu, p.p.m.	65	150
— nichel, p.p.m.	23,0	50,0
— putere calorică superioară, kcal/kg.	10 400	9 860
— debit de hidrocarburi, kg/h	80,3	81,4
— debit de abur, kg/h	410	440
— debit de aer, Nm^3/h	168	165
— presiunea de lucru, kg/cm^2	15	12
— temperatura gazelor rezultate, °C	940	960
Compoziția gazelor rezultate, % vol:		
— hidrogen	43,1	42,6
— oxid de carbon	11,3	10,5
— bioxid de carbon	15,2	15,7
— metan	1,9	1,2
— azot	28,2	29,5
— hidrogen sulfurat	0,3	0,5

Tabelul 2

Presiune	Presiune atmosferică	Presiune medie (3—5 at)	Presiune înaltă (7—9 at)
Temperatura sitei, °C	810—850	879—890	920—940
Conţinutul în amoniac al amestecului de gaze introduse, % vol	12,0—12,5	10,5—11,0	10,3—10,5
Randament, %	97,0—98,0	96,0—96,5	94,5—95,0
Pierderi de platin, g/t acid azotic	0,04—0,05	0,10—0,11	0,25—0,30
Durata de utilizare a sitei, luni	8—12	4—6	1,5—3,0

sate în curentul de gaze ce ieşeau din reactor. Compania nord-americană Monsanto a fabricat cartuşe filtrante confecţionate din fibre ceramice, care se montau în recipiente cilindrice, în circuitul de gaze, astfel ca acesta să traverseze peretele cartuşului filtrant. Pierderea de presiune prin aceste elemente de filtrare este de 0,034 at, dar, pe măsură ce filtrul reţine particule, această pierdere creşte. Cînd pierderea de presiune atinge 0,2—0,27 at, elementul filtrant este înlocuit şi trimis la recuperarea platinului. Durata de utilizare depinde de condiţiile de funcţionare ale instalaţiei, ea variind între 4 şi 9 luni. Gradul de recuperare al platinului prin acest procedeu poate atinge 60%.

Filtrele mecanice prezintă însă şi o serie de dezavantaje.

În afara pierderii de presiune prin trecerea gazelor prin filtru, care reprezintă un consum sporit de energie, schimbarea lor implică oprirea instalaţiei, care, la rîndul său, reprezintă şi o pierdere de producţie. Un alt dezavantaj constă în faptul că, întrucît aceste filtre se montează la o oarecare distanţă de reactorul de oxidare, o parte din vaporii de platin se condensează în schimbătorul de căldură amplasat între reactorul de oxidare al amoniacului şi filtru, fapt pentru care s-a constatat din practică că înlocuirea fasciculului tubular din schimbătorul de căldură poate fi compensată din valoarea platinei recuperate din fascicul. Cu toate dezavantajele acestui sistem, el continuă să fie utilizat la instalaţiile de acid azotic ce funcţionează la presiuni înalte.

Cu ani în urmă, compania austriacă OSW, denumită acum Chemie Linz, a pus la punct un procedeu de recuperare a platinului din instalaţiile de acid azotic ce funcţionează la presiunea atmosferică, care utilizează coloane şi granule de marmură pentru filtrarea gazelor. Granulele sînt amplasate în coşuri amplasate deasupra sitei de platin. La temperaturi de peste 600°C, carbonatul de calciu se descompune în oxid de calciu, care absoarbe platinul. Acesta este recuperat prin dizolvarea granulelor în acid azotic.

Un dezavantaj important al acestui procedeu, care nu a permis extinderea lui, este acela că, la oprirea instalaţiei, umiditatea atmosferică — pătrunzînd peste granulele de oxid de calciu — le transformă în hidroxid, ce constituie o pulbere fină, ce se răspîndeşte în restul instalaţiei.

Recuperarea platinului în instalaţiile de acid s-a îmbunătăţit substanţial, odată cu folosirea unor site de reţinere din aliaje de paladiu-aur, care pot fi utilizate la temperaturi ridicate şi, deci, pot fi amplasate în imediata apropiere a stratului catalitic, în care platinul se găseşte în stare de vapori, fără să se fi oxidat. Primele site de acest gen, conţinînd 20% aur şi 80%, paladiu au fost folosite de către compania vest-germană Degussa, începînd din anul 1968.

Din experienţa acumulată, s-a ajuns la concluzia că aceste site se amplasează imediat sub cele de platină-rodiu, pe un suport confecţionat dintr-o sită rigidă, din oţel inoxidabil. Între pachetul de site de catalizatori şi cel de site de reţinere, care creează împreună cu suportul un disc compact, se află o împletitură rezistentă la căldură. În aceste condiţii, vaporii de platin difuzează în sita fierbinte de paladiu-aur, cu care formează o soluţie solidă, din care platinul se recuperează odată cu înlocuirea sitelor de catalizator. Eficienţa acestui procedeu este superioară celor descrise anterior şi depinde atît de condiţiile de lucru ale instalaţiei cît şi de numărul sitelor de paladiu-aur. Practic, s-a constatat că prima sită de paladiu-aur, ce vine în contact cu gazele fierbinţi, reţine 20% din cantitatea totală de platin pierdută, iar cea de-a doua, 20% din cantitatea de platin rămasă în gaze (respectiv 16% din cea pierdută), aşa încît gradul de recuperare al platinului depinde, în ultimă analiză, de numărul de site paladiu-aur folosite. În funcţie de costul sitelor şi de costul recuperării, se stabileşte numărul de site necesare, pentru ca valoarea platinului recuperat să fie cel puţin egală cu cheltuielile de recuperare. De obicei, se ajunge la un grad de recuperare eficient, de 60%.

Pînă la începutul anilor '70, diametrele uzuale ale sitelor de catalizatori şi, respectiv, ale reactoarelor de oxidare a amoniacului erau de 2,5—3,4 m. În ultimii ani, însă, odată cu celelalte perfecţionări aduse în instalaţiile de acid azotic, a crescut şi capacitatea de producţie a acestora, diametrele sitelor de catalizatori ajungînd, în prezent, pînă la 4,8 m situaţie care impune măsuri şi soluţii speciale de montaj. În acest sens, trebuie subliniat faptul că sitele de paladiu-aur sînt foarte fragile, motiv pentru care între extremitatea acestora şi peretele reactorului, de-a lungul circumferinţei, trebuie lăsat un spaţiu de dilatare.

Constructorii britanici de echipamente catalitice livrează pachete compacte de site platin-rodiu şi paladiu-aur, în segmente de sferturi de cerc, care se montează cu uşurinţă în reactor, evitîndu-se astfel deteriorarea sitelor, în timpul transportului şi a montajului acestora. Datorită faptului că aurul este şi el foarte scump, în ultimul timp s-a încercat folosirea, ca absorbant de platin, a paladiului pur, renunţîndu-se la aur. Paladiul, singur, este un foarte bun colector de platin, numai că devine foarte casant. Constructorii britanici au realizat pachete de site, numai cu paladiu, în construcţii compacte, care permit o recuperare a platinului de 75—85%, în funcţie de condiţiile de funcţionare ale instalaţiei.

Oricum, în prezent acest procedeu continuă să se extindă, cu site de paladiu, fără aur.

Nitrogen nr. 144/1983.

M.L.

Procedeul de purificare a lui Braun pentru prepararea amoniacului

Ultimele perfecţionări aduse procedeelor de fabricare a amoniacului au avut ca scop o îmbunătăţire a eficienţei energiei. Există o varietate de tehnologii care au fost utilizate de-a lungul anilor pentru reducerea consumului de energie. În unele din cele mai noi tehnologii s-a inclus utilizarea unei cantităţi de aer mai mari decît cea stoichiometrică în reformerul secundar şi a unui sistem criogenic la prepararea gazului de sinteză. Procedeul lui Braun de fabricare a amoniacului include un sistem criogenic de purificare şi se aplică, în afară de S.U.A. în Europa (R.F. Germania, Olanda şi Franţa). Reformerul secundar lucrînd cu o cantitate de aer mai mare decît cea stoichiometrică, se obţine un randament mai mare de reformere în acest reformer. Astfel, consumul de combustibil al reformerului primar poate fi redus, şi datorită posibilităţii de tolerare a unei scurgeri mai mari de metan se pot reduce de asemenea, temperatura de ieşire, necesarul de căldură şi dimensiunea reformerului primar. Condiţiile tipice în reformerul primar sînt: un raport abur/carbon sub 3,0, temperatura de ieşire de aproximativ 700°C şi o scurgere de metan de 25% sau mai mult, în comparaţie cu un raport abur/carbon de 3,5/1, o temperatură de ieşire de aproximativ 830°C şi o scurgere de metan de 7,5% în instalaţiile convenţionale. În procedeul Braun de purificare, reformerul secundar poate lucra, de asemenea, în condiţii mai

puţin severe, deoarece este posibil să se permită o scurgere de metan mai mare decît normală. Temperatura de ieşire din reformerul secundar este, de obicei, de aproximativ 900°C şi scurgerile de metan pot fi mai mari de 1%. Instalaţia poate lucra în aceste condiţii datorită includerii unui sistem de purificare criogenic. În sistemul de purificare, excesul de azot introdus în aerul alimentat în reformerul secundar şi tot metanul, împreună cu cele mai multe materiale inerte, pot fi îndepărtate din gazul de sinteză. Este foarte important să se asigure purificarea gazului de sinteză de toţi constituenţii care îngheaţă la temperaturi scăzute, şi de aceea este uscat cu grijă după secţia de îndepărtare a bioxidului de carbon. Gazul de sinteză îndepărtat din sistemul de purificare are o puritate mare: singura impuritate este argonul. În consecinţă, cantitatea de gaze de purjare care trebuie scoase din calcul este considerabil mai mică decît într-un procedeu convenţional.

Nitrogen nr. 144, iul.-aug. 1983, p. 30.

L.B.

Un nou copolimer etilenă-acetat de vinil

Societatea Essochem a pus la punct un nou copolimer pe bază de etilenă-acetat de vinil, care se utilizează la adezivi de amestecuri calde. Noul produs (EX-042) are proprietăţi termice şi de adeziune foarte bune şi poate fi utilizat în formulările amestecurilor clare. Experienţele făcute au demonstrat că rezistenţa de legare a acestui copolimer uşurează compoundarea şi adeziunea într-o mare varietate de materiale.

ECN nr. 1081, mai 1983, p. 19.

L.B.

Utilizarea amoniacului

Amoniacul se utilizează de cîţiva ani la creşterea valorii nutritive a nutreţurilor. În ultimul timp, însă, în Pakistan s-au făcut cercetări privind amonizarea melaselor pentru a fi utilizate ca substitut de proteine. Melasele se utilizează pentru hrana animalelor, dar, deşi conţin o varietate de vitamine şi urme de elemente, au o cantitate foarte mică de proteine digestibile. Prin amonizarea lor la presiuni şi temperaturi ridicate, amoniacul este fixat organic în melase (se formează aminoacizi cu lanţ scurt şi molecule cu lanţ lung), permiţînd să fie utilizate ca un substitut de proteine în hrana animalelor. Prin amestecarea melaselor amonizate pînă la aproximativ 10% în greutate cu alte ingrediente în nutreţurile pentru animale, se pot substitui aproximativ 35% din proteinele naturale.

Nitrogen, nr. 144, iul.-aug. 1983, p. 32.

L.B.

Noi detergenţi pe bază de amidon

Societatea Eldib Engineering and Research a pus la punct o nouă tehnologie de fabricare a detergenţilor pe bază de amidon. Derivaţii de amidon carboxilaţi se pot utiliza atît pentru prepararea produselor de spălare solide, cît şi a celor lichide. Societatea speră că aceste produse vor înlocui polifosfaţii convenţionali utilizaţi la prepararea detergenţilor, care pot fi dăunători mediului înconjurător. Derivaţii utilizaţi la detergenţi pot fi produşi din amidonul de cereale sau de cartofi, prin carboxilarea extensivă (sînt necesare aproximativ 10—20% grupe carboxilice, în greutate) utilizînd o soluţie alcalină de hipoclorit de sodiu. Preţul de cost al acestor derivaţi va fi scăzut, deoarece se obţin din amidon ieftin. Produsele vor putea fi competitive, din punctul de vedere al preţului de cost, cu zeoliţii sintetici.

ECN nr. 1083 mai 1983, p. 22,

L.B.

Bioxid de titan coloidal

O formă coloidală de anatas — bioxid de titan — a fost pusă la punct de societatea Polysciences Inc. din Warrington, Pensilvania. Particulele sferice sînt formate prin hidroliză, la temperatură înaltă, a unor picături de aerosol de tetraclorură de titan. Produsul cunoscut ca bioxid de titan monodispers a fost studiat pentru aplicaţiile posibile în cataliză, pigmenţi, benzi magnetice, purtători de anticorpi.

ECN nr. 1085, iun. 1983, p. 18.

L.B.

Fabricarea continuă a etanolului

O instalaţie-pilot care converteşte reziduurile de la producerea zahărului în etanol şi metan a intrat în funcţiune la rafinăria de zahăr Franken, de la Ochsenfürt — R.F. Germania. Procedeul utilizat are un consum scăzut de energie şi este proiectat astfel încît să poată utiliza ca materii prime şi alte produse agricole. Instalaţia are o capacitate de 15 000 l/zi etanol şi 3 000—15 000 m³/zi metan şi este integrată cu rafinăria de zahăr de la care primeşte căldură şi în schimb îi furnizează gaz. Proiectul cuprinde trei trepte: fermentarea, distilarea şi instalaţia de metan. Instalaţia de etanol prelucrează melase şi / sau suc brut. Este utilizat un proces de fermentare continuă, urmat de o distilare în mai multe trepte, care are un consum scăzut de abur. Consumul de abur variază de la 1,2 la 1,76 kg/l etanol pur, în funcţie de concentraţia alcoolului şi de produsul final specificat. Etanolul produs are o puritate de 99,8% în volum şi un consum de energie mai mic cu 50% faţă de procedeele convenţionale.

ECN nr. 1090, iul. 1983, p. 16.

L.B.

Pastă care absoarbe dioxina

Societatea Sea Marconi a pus la punct un procedeu pentru distrugerea substanţelor aromatice polihalogenate toxice, cum este dioxina. Prin acest procedeu se îndepărtează 90% din contaminarea cu dioxină la temperatură normală, în timp ce la 85°C se poate obţine o eliminare de 96%. Procedeul utilizează o pastă care absoarbe dioxina sau alţi polihalogeni din suprafeţele contaminate şi prin turnare într-o peliculă cu toxicitate slabă poate fi îndepărtată şi distrusă prin incinerare.

ECN nr. 1090, iul. 1983, p. 16.

L.B.

Un nou poliol

Societatea suedeză Perstorp a pus la punct producerea unui nou poliol — trimetilopropanul dimer — care are proprietăţi superioare şi, în special, o stabilitate mai mare faţă de poliolii convenţionali cum sînt: pentaritritolul şi trimetilolpropanul. Stabilitatea trimetilolpropanului dimer, care se datoreşte structurii sale moleculare (protecţie sterică), se regăseşte şi în derivaţii acestui produs. Trimetilolpropanul dimer are o gamă variată de aplicaţii, de la acoperirile pe bază de poliesteri saturaţi, lubrifianţi sintetici pentru temperaturi înalte pînă la co-stabilizatori pentru PVC. Alte domenii de aplicare, care sînt încă în cercetare, includ elastomerii şi spumele pe bază de elastomeri, tratarea pigmenţilor şi sinteza antioxidanţilor şi a aditivilor.

ECN nr. 1090, iul. 1983, p. 17.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Scară de aciditate în amestecuri apă—oxidipropionitril. Se prezintă un studiu al proprietăţilor acido-bazice ale cîtorva cupluri de substanţe în amestecuri apă-oxidipropionitril, în scopul de a putea dispune de tampoane eficace în cele două faze care se separă la demixtare. Acest studiu preliminar permite realizarea extracţiilor selective în mediu cu *p*H controlat. Extracţia diverşilor acizi, baze şi agenţi de chelare cu oxidipropionitril arată că randamentele sînt puternic influenţate de natura ionilor prezenţi în faza apoasă. Cunoaşterea parametrilor de transfer al diferitelor specii este un factor important în orientarea cercetării pentru cele mai favorabile condiţii de extracţie.

GAL, J. I. ş.a., Can. J. Chem, **61**, nr. 6. iun. 1983, p. 1189—1193.

T.S.

Aplicaţia spectroscopică a fotoionizării: spectroscopia fotoelectronică. Autorii prezintă bazele teoretice şi domeniile de utilizare ale metodelor spectroscopice care studiază ionii şi electronii provenind din ionizarea cu fotoni a moleculelor. Aceste tehnici fac posibilă studierea proceselor de absorbţie a fotonului. Importanţa cea mai mare o are studierea fotoelectronilor formaţi la ionizare. Pe aceasta se bazează spectroscopia fotoelectronică în UV (UPS), care cercetează electronii din legătura chimică şi spectroscopia fotoelectronică prin excitaţie cu raze X (XPS sau, după denumirea mai veche, ESCA), care cercetează electronii de bază situaţi în regiunea nucleului. Metoda oferă informaţii cu privire la structura electronică a atomilor şi moleculelor, prin intermediul măsurării energiei de legătură a electronilor. O importanţă mai mică prezintă cercetarea prin spectroscopie de masă a ionilor formaţi la fotoionizare, cu ajutorul căreia se poate urmări disocierea moleculelor, precum şi spectroscopia electronică Auger (AES) şi spectroscopia de emisie de fotoni Röntgen (spectroscopia de fluorescenţă), care urmăresc procesele secundare şi care prezintă importanţă în studiul straturilor superficiale, respectiv al corpului solid.

BOROSSAY, J. şi SZEPES, L., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 6, iun. 1983, p. 253—259.

A.W.

Determinarea stoichiometriei şi a constantei de stabilitate a complecşilor slabi. Lucrarea propune o tehnică îmbunătăţită de aplicare a metodei „liniei drepte", concepută de E. Asmus, la complecşii slabi în soluţie. Uzual, stabilirea gradului de condensare a complecşilor relativ slabi în soluţie prezintă dificultăţi mai mari decît determinarea raporturilor lor stoichiometrice. Modificarea metodei clasice a lui Asmus conduce la stabilirea parametrilor stoichiometrici reali ai complecşilor şi, de asemenea, a gradului de condensare. Se demonstrează că această metodă permite şi calcularea, cu precizie bună, a valorii constantei de stabilitate a complexului pe baza datelor obţinute într-un singur experiment.

BERTRAN-PORTER, A. şi RAMIREZ, J. A., Can. J. Chem., **61**, nr. 6 iun. 1983, p. 1100—1102.

T.S.

Repartiţia izotopului tritiu în hidrogen sulfurat şi metanol. Cunoaşterea repartiţiei izotopilor hidrogenului între compuşii care conţin grupări OH şi SH are un rol important în înţelegerea proprietăţilor fizico-chimice ale structurilor biologice active şi în realizarea tehnologiilor de îmbogăţire în izotopi. Repartiţia izotopului tritiu în reacţiile de schimb între metanol şi hidrogen sulfurat a fost studiată în faza gazoasă, în domeniul de temperatură 283—373 K. S-a constatat că izotopul cel mai greu se acumulează în metanol şi că efectul izotopic tritiu-protiu, ce caracterizează reacţia de schimb studiată, atinge valori mari: de la 2,70 la 373 K pînă la 3,72 la 283 K. Dependenţa de temperatură poate fi descrisă printr-o relaţie simplă: $\ln \alpha = -0{,}1221 + 431{,}5/T$. Utilizînd frecvenţele vibraţionale observate, se pot calcula factorii teoretici de fracţionare, care s-au dovedit a fi în acord bun cu valorile determinate experimental.

WAWER, A. şi SZYDLOWSKI, J. Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1060—1063.

T.S.

Efectul degradării asupra proprietăţilor reologice ale soluţiilor de poliacrilamide. 1. Dependenţa frecării structurale interne de degradare. Rezultatele cercetărilor de laborator efectuate în vederea determinării efectului degradării termice a unor poliacrilamide cu diferite structuri asupra caracteristicilor nenewtoniene ale soluţiilor polimere şi asupra dimensiunilor şi conformaţiei ghemelor statistice por fi rezumate afirmînd că, sub acţiunea degradării, soluţiile de polimeri îşi pierd treptat frecarea lor structurală internă. Soluţia apoasă a poliacrilamidelor cu masa moleculară medie, mică şi mijlocie (sub $3{,}5 \cdot 10^6$), precum şi cu gradul de hidroliză de sub 30% dobîndeşte practic un caracter newtonian în urma unui tratament termic efectuat timp de 48 ore, la temperatura de 363 K şi sub o presiune de 10 MPa, în atmosferă de dioxid de carbon. Pe baza rezultatelor experimentale pare probabil că, drept rezultat al tratamentului termic, diametrul hidrodinamic echivalent şi asimetria ghemului care înoată liber scad considerabil. Micşorarea generală a vîscozităţii şi trecerea caracterului de curgere nenewtoniană într-unul de curgere newtoniană, care se constată în cursul degradării soluţiilor de polimeri, se datoresc modificării dimensiunii şi formei ghemului, precum şi micşorării interacţiunii moleculare. Procesul de degradare se explică prin ruperea de lanţuri şi prin micşorarea stării de ionizare a lanţului (desprinderea unor grupe carboxilice). Pare de asemenea probabil pe baza datelor experimentale că, în modificarea proprietăţilor reologice, precum şi a dimensiunilor şi conformaţiei moleculelor, rolul determinant îl are micşorarea stării de ionizare.

LAKATOS, I. şi LAKATOS-SZABÓ, J., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 6, iun. 1983, p. 257—264.

A.W.

Prevederea capacităţii de adsorbţie a unor compuşi organici din soluţie apoasă pe cărbune activ cu ajutorul relaţiei liniare pentru energie liberă. În lucrări anterioare, autorii au discutat metode pentru prevederea izotermelor de adsorbţie ale unor compuşi organici din soluţii apoase, pe cărbune activ. Izotermele de adsorbţie ale unor acompuşi organici monofuncţionali, amino-acizi şi zaharide pot fi prevăzute numai din refracţia moleculară. În prezenta lucrare se descrie o metodă care foloseşte o relaţie liniară pentru energia liberă în vederea cercetării similarităţii chimice. Metoda necesită cunoaşterea refracţiei moleculare a solutului şi numărului de grupe funcţionale hidrofile + refracţia moleculară reprezentînd contribuţia energiei libere la interacţiunea solut-adsorbant, iar grupele funcţionale hidrofile reprezentînd interacţiunea solut-solvent. Pentru studiu au fost măsurate echilibrele de adsorbţie a 57 de compuşi organici din soluţii apoase, pe cărbune activ, la 25°C. În modelele pentru relaţia liniară de energie liberă, logaritmul activităţii este exprimat ca o funcţie liniară de parametrii fizico-chimici.

ABE, I., HAYASHI, K., KITAGAWA, M. şi HIRASHIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 4, apr. 1983, p. 1002—1005.

E.B.

Adsorbţia cicloalcanilor şi acizilor ciclopentanalchil-carboxilici pe interfeţe aer/apă. Se prezintă un studiu asupra energiilor libere standard de adsorbţie şi asupra comportării la micelizare a cicloalcanilor şi acizilor ciclopentanalchilcarboxilici în legătură cu apariţia lor în petrol. S-a măsurat tensiunea superficială a soluţiilor apoase de acizi ciclopropan, ciclobutan- şi ciclopentan-carboxilici şi acizilor ciclopentanacetic şi ciclopentanpropionic la 25°C, prin metoda volumului picăturii. S-au evaluat constantele Traube, necesare pentru calculul energiilor libere standard. S-a constatat că energiile libere standard de adsorbţie la nivelul interfeţei aer/soluţie de acizi cicloalcan- şi cicloalcanalchil-carboxilici sînt mai puţin negative decît cele ale acizilor corespunzători cu catena liniară, dar diferenţa nu este constantă.

SPITZER, J. J. şi HEERZE, L. D., Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1067—1070.

T.S.

Studii pe un hidrat de sare pentru stocarea căldurii latente. 2. Amestec eutectic al sistemului pseudobinar $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$—$CO(NH_2)_2$. Amestecuri de sistem pseudobinar $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O - CO(NH_2)_2$ au fost supuse unor măsurători de calorimetrie diferenţială de explorare. Pe baza acestor măsurători a fost construită diagrama parţială de faze pentru sistemul ternar CH_3CONa-$CO(NH_2)_2 - H_2O$, la presiunea obişnuită, şi a fost determinată căldura de topire a amestecului eutectic. S-a constatat că amestecul eutectic, format din 0,6 fracţiune masică de $CH_3CONa \cdot 3H_2O$ şi 0,4 fracţiune masică de $CO(NH_2)_2$, se topeşte congruent la 31,5°C şi are o căldură de topire de 226 J/g. De asemenea, a fost măsurată viteza liniară la cristalizare din amestecuri de topituri pseudobinare şi a fost fotografiată microstructura acestor amestecuri. Din rezultatele experimentale se conclude că amestecul pseudobinar $CH_3CONa \cdot 3H_2O - CO(NH_2)_2$ este adecvat pentru stocarea energiei solare.

WADA, T., KIMURA, F. şi YAMAMOTO, R., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 4, apr. 1983, p. 1223—1226.

E.B.

Influenţa mărimii finite a moleculei de solvent în teoria frecării dielectrice. Este dezvoltat un model dielectric continuu, fără parametrii empirici, ţinînd seamă de mărimea finită a razei solventului. Introducînd o interpretare similară a teoriei moleculare a lui Wolynes în modelul dielectric continuu, s-a ajuns la un model foarte simplu şi util pentru teoria frecării dielectrice. Rezultatele modelului sînt comparate cantitativ cu produsele experimentale Walden ale unor cationi simpli în soluţii de apă; metanol, etanol, acetonă şi acetonitril. Luarea în consideraţie a interacţiunii electrostatice într-un domeniu strîns în jurul ionului este importantă pentru a se poate deduce teoria frecării dielectrice.

HYODO, S., NAGASHIMA, U. şi FUJIYAMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 4, apr. 1983, p. 1041—1044.

E.B.

Proprietăţile electrochimice ale filmelor de polipirol polimerizat electrochimic la întuneric şi sub iradiaţie de lumină. Polimeri organici ca poliacetilena, $(CH)_x$, polinitrură de sulf, $(SN)_x$, şi polipirol, $(Pyr)_x$, au fost sintetizaţi drept conductoare electrice promiţătoare, iar proprietăţile lor electrice şi optice au fost cercetate. Studiul prezentat se referă la prepararea unor filme de polipirol pe electrozi de Pt sau SnO_2, prin polimerizarea oxidativă, electrochimică, a pirolului. Sînt arătate observaţiile spectrale în timpul formării filmului de polipirol, precum şi reacţiile redox cu unele specii din soluţii ca: metilviologen, hidrochinonă, oxigen, Cu^{2+}, I^- şi Br^-, şi reacţiile fotocatodice sub iradiere de lumină. Filmele de polipirol arată o conductivitate electrică similară unui electrod de metal sau semiconductor. Astfel, la iradiere cu lumină cu lungimi de undă mai mici de 550 μm filmul de polipirol manifestă fotocurent catodic sub polarizare catodică, astfel încît filmul este considerat că are proprietăţi de semiconductor de tip p cu o energie de gol de bandă de circa 2,2 eV. El este stabil în timpul reacţiilor redox.

INOUE, T. şi YAMASA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 4, apr. 1983, p. 985—990.

E.B.

Voltametrie ciclică în curent alternativ, în cazul reacţiilor de electrod reversibile. Autorii au efectuat analiza armonică a curentului apărut pe un electrod staţionar, sub acţiunea tensiunii alternative superpuse pe o tensiune continuă variabilă linear şi ciclic, pentru cazul reacţiilor cu viteza determinată de difuziune, al aşa-numitelor reacţii de electrod reversibile. Pe baza relaţiilor obţinute, au calculat cu ajutorul computerului componenta armonică de bază şi a doua componentă armonică a curentului apărut pe electrod, în funcţie de potenţial, la diferitele viteze ale variaţiei tensiunii continue.

GARAI, T., SZEPESVÁRI, I. şi GUTI, ZS., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 6, iun. 1983, p. 241—250.

A.W.

Activarea dioxidului de carbon pe centre de metale de tranziţie: căi noi pentru sinteze organice şi metalorganice. După pasul primar, fixarea coordinativă a CO_2 pe centre de metale de tranziţie, pentru transformarea CO_2 se deschid trei drumuri principale: Inserţia într-o legătură m—R (m = centrul activ; R = radical organic), cuplare oxidativă cu un substrat nesaturat şi transfer de oxigen cu formare de CO. Valoarea pentru sinteze a acestor reacţii este discutată prin prisma unor transformări stoichiometrice şi catalitice ale CO_2. În acest sens, CO_2 poate fi utilizat ca agent de carboxilare directă pentru sinteza acizilor carboxilici, a lactonelor şi a 2-piranonelor. Reacţiile de hidrurare sînt de asemenea interesante din punct de vedere preparativ şi, eventual, tehnic.

WALTHER, D., DINJUS, E. şi SIELER, J., Z. Chem., **23**, nr. 7, iul. 1983, p. 237—246.

A.W.

Cinetica schimbului de ioni la caoliniţi saturaţi cu sodiu, calciu şi magneziu. Nichelul este un important element sub formă de urmă la hrana plantelor şi formularea lui ca $NiCl_2$ este deseori folosită ca fungicid în soluri. Studiul efectuat de autor se referă la cinetica reacţiilor de schimb ionic la sistemele Na—Ni, Ca—Ni şi Mg—Ni, pe caolinit, la patru temperaturi diferite (16, 26, 36 şi 46°C). În toate cazurile studiate, valorile pentru ∅, calculate, au fost mai mari decît unitatea, indicînd că viteza de schimb ionic este controlată de difuziunea prin film. Ordinea schimbului, după valorile lui ∅, este Na—>Ca—> Mg-caoliniţi. Parametrii cinetici calculaţi, adică coeficienţii de difuziune, semidurata de schimb, energiile de activare, au folosit pentru stabilirea mecanismului schimbului de ioni Ni^{2+} pe suprafaţa caoliniţilor.

BANSAL, O. P., Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, nr. 5, mai 1983, p. 1532—1535.

E.B.

Hidroliza celobiozei de către celobiaza crudă. Cinetică şi mecanism. Rolul celobiazei, numită şi β-glucozidaza, una din componentele sistemului de celulaze care catalizează zaharificarea celulozei, este de importanţă primară la degradarea celulozei deoarece celobioza este un inhibitor puternic al celorlalte componente ale celulazei. Articolul reprezintă un studiu al mecanismului şi cineticii hidrolizei celobiozei de către celobiaza brută (din *Aspergillus niger*). Au fost efectuate două serii de măsurători cinetice: a) determinarea vitezei iniţiale de hidroliză (la 6 min) la 26,0 şi 50,0°C; b) determinarea duratei de hidroliză cu concentraţii de celobiază de $C_E^\circ = 0{,}30$ mg/ml, la 34°/C, şi de $C_E^\circ = 0{,}15$, 0,30 0,60 mg/ml, la 50°C. Din datele de viteză iniţială au fost obţinute viteza maximă, constanta Michaelis şi constanta de inhibare a substratului. S-a constatat că reacţia este inhibată de substrat şi de glucoza formată. Energia de activare a reacţiei era de 45 kJ/mol. Valorile constantei Michaelis (2,7 mM) şi constantei de inhibare a substratului (43 mM), la 50°C, sînt în buna concordanţă cu cele indicate în literatură pentru celobiaza purificată. Variaţia mecanismului de inhibare de la competitiv la necompetitiv este pusă în legătură cu gradul de purificare a enzimei.

BELTRAME, P. L., CARNITI, P., FOCHER, B., MARZETTI, A. şi SARTO, V., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 6, iun. 1983, p. 398—401.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Extracţia aluminiului, ytriului, terbiului şi lantanului din soluţii de acid tartric şi acid citric cu ajutorul tri-*n*-octilaminei. S-a cercetat extracţia ionilor de Al, Y, Tb şi La cu tri-*n*-octilamină din soluţii de acid tartric şi acid citric, în funcţie de următorii factori: concentraţia componentelor analizate; prezenţa unor adaosuri de electroliţi suplimentari; valoarea *p*H-ului. S-a stabilit că extracţia metalelor arătate are loc cu mult mai bine din soluţii de citraţi decît din cele de tartraţi. În soluţiile de citraţi, extracţia complecşilor descreşte în seria Al>Y>Tb> La. A fost pusă la punct o nouă metodă de analiză bazată pe extracţia complecşilor de citraţi ai metalelor cercetate.

BALŞOVA, T. A., KAPLUNOVA, A. M., VARŞAL, E. B. şi ERŞOVA, N. I., J. Analit. Him., **38**, nr. 8, aug. 1983, p. 1422—1426.

G.G.

Indicele coloidal, un dispozitiv adiţional de măsurare pentru detectarea substanţelor neionice din ape, în industria farmaceutică. Cerinţa crescîndă privind calitatea apei utilizată în industria farmaceutică impune metode de analiză cît mai eficace. Pe lîngă metodele de determinare a substanţelor neionice din apă: consumul de permangant de potasiu, extincţia în ultraviolet, măsurarea turbidităţii etc., determinarea indicelui coloidal ca o metodă suplimentară de măsurare are o importanţă din ce în ce mai mare, deoarece cu ajutorul acesteia, pe lîngă evaluarea calităţii apei, se poate urmări şi controla, integral, procesul de obţinere a unei ape de calitate superioară. Determinarea indicelui coloidal se bazează pe principiul filtrării prin membrană, limita detectării particulelor fiind proporţională cu diametrul porilor membranei filtrante. Această metodă, comparativ cu alte metode de determinare a substanţelor neionice în apă, prezintă o serie de avantaje: economicitate (necesitînd personal operator redus); rapiditate şi simplitate; un larg cîmp de aplicare (datorită unei varietăţi de diametre ale porilor filtrelor utilizate); se poate aplica în orice loc al întreprinderii; datorită măsurărilor continue şi automate permite acţionarea imediată pentru reglarea instalaţiei.

BAUER, O. şi MARQUARDT, K., Drugs Made In Germany, **26**, nr. 2, 1983, p. 95—100.

M.M.

Determinarea rapidă a dioxidului de carbon în roci şi minerale prin metoda culonometrică. A fost pusă la punct o nouă metodă culonometrică pentru determinarea CO_2 în roci şi minerale (calcare, dolomite şi magnezite). Metoda se bazează pe dezagregarea carbonaţilor în acid azotic diluat, urmată de determinarea CO_2 gazos degajat cu ajutorul unui analizor de gaze culonometric automatizat. Se dă schema aparaturii de lucru auxiliare, necesare pentru dezintegrarea probei şi captarea dioxidului de carbon. Metoda este rapidă şi precisă.

SVIRIDENKO, J. V., ORJEHOVSKAIA, A. I. ş.a. Zav. Lab., **49**, nr. 7, iul. 1983, p. 16—17.

G.G.

Determinarea fotometrică a antimoniului în aurul şi argintul de înaltă puritate. Se propune o nouă metodă de determinare a cantităţilor mici de antimoniu în metale nobile, bazată pe următoarele operaţii: dizolvarea probei în 6 M HCl, cu un adaos de HNO_3; evaporarea soluţiei; reluarea cu HCl conc.; extracţia antimoniului cu disulfura de butil; fotometrarea la $\lambda = 640$ nm. Metoda propusă este selectivă, precisă şi rapidă.

TAIURSKI, V. A. şi SEDIH, T. P., Zav. Lab., **49**, nr. 7, iul. 1983, p. 5.

G.G.

Utilizarea unui tub de descărcare cu catod tubular pentru determinarea spectrografică a incluziunii de carbură şi a conţinuturilor de matrice în oţelul de scule. Determinarea cantitativă a incluziunii izolate de carbură şi a matricei dizolvate în oţelul de scule a fost realizată printr-o metodă spectrografică utilizînd un tub de descărcare cu catod tubular, răcit cu apă. Au fost determinate condiţiile experimentale optime. S-a efectuat un studiu analitic utilizînd sursa de emisie menţionată mai sus în cazul cromului (0,3—35%), al manganului (0,03—4%), al molibdenului (0,1—17%), al siliciului (0,03—3%) şi al vanadiului (0,1—13%). S-a cercetat eficienţa metodei analitice elaborate din punctul de vedere al reproductibilităţii.

BUZÁSI-GYÖRFI, A. şi VÁMOS-SZILVÁSSY, ZS., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 3, iul. 1983, p. 279—284.

A.W.

Studiu comparativ al surselor de radiaţie cu catod tubular şi cu descărcare luminescentă pentru determinarea spectrografică a elementelor de aliere şi a impurităţilor din oţel. S-a elaborat o metodă spectrografică pentru determinarea cantitativă a elementelor de aliere şi a impurităţilor din oţel, utilizînd drept surse de radiaţie catodul tubular şi descărcarea luminescentă. Au fost determinate condiţiile experimentale optime. S-a făcut un studiu comparativ cu utilizarea surselor de emise mai sus menţionate, în cazul cromului (0,12—1,48%), al manganului (0,16—1,43%), al nichelului (0,05—0,50%), al cuprului (0,04—0,30%) şi al siliciului (0,03—0,34%), respectiv. S-a cercetat eficienţa metodei analitice elaborate din punctul de vedere al reproductibilităţii. Principalele concluzii ale studiului efectuat sînt următoarele: curbele analitice sînt lineare într-un larg domeniu de concentraţii, pentru ambele surse de radiaţii; în majoritatea cazurilor, panta curbelor analitice lineare obţinută cu catodul tubular este mai mare decît cea din cazul descărcării luminescente; reproductibilitatea este mai bună în cazul catodului tubular; rezultatele analitice cele mai bune se obţin folosind o linie de referinţă şi corecţie de fond, în cazul catodului tubular; eficienţa analitică a metodei care utilizează catodul tubular este mai bună, dar sursa cu descărcare luminescentă rămîne un bun mijloc pentru analizele de rutină, în special cînd este cuplată cu un spectrometru cu citire directă.

BUZÁSI-GYÖRFI, A., CAROLI, S., ALIMONTI, A. şi SENOFONTE, O., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 3, iul. 1983, p. 295—302.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reacţia zeoliţilor cu reactivi volatili, conţinînd halogeni. Dealuminare. Procedeul descris în articol poate fi aplicat cu uşurinţă — după părerea autorilor — pentru efectuarea reacţiilor de suprafaţă între halogenuri volatile metalice şi nemetalice şi zeoliţi. El permite modificarea în mod reproductibil a compoziţiei şi structurii zeoliţilor de diferite provenienţe (sintetică sau naturală), ducînd la: (a) îndepărtarea şi, dacă se urmăreşte, înlocuirea ionilor iniţiali de schimb; (b) îndepărtarea completă sau parţială într-un grad dinainte stabilit, a aluminiului sau fierului structural; (c) introducerea în golurile de reţea apărute în scheletul zeoliţilor în urma îndepărtării aluminiului, (în aşa-numitele „cuiburi") a unor alte elemente de reţea dinainte stabilite.

FEJES, P., KIRICSI, I., HANNUS, I. şi SCHÖBEL, GY., Magy. Kém. Folyóirat, **89**, nr. 6, iun. 1983, p. 264—269.

A.W.

Prepararea şi studii structurale asupra complecşilor bimetalici cu tetraditiocarbamat ai unor ioni bivalenţi de metale. Au fost sintetizaţi unii tetraditiocarbamaţi bivalenţi bimetalici $MM'(Dtc)_4$, M = Mn(II) sau Cu(II), M' = Zn(II), Cd(II) sau Hg(II), iar Dtc = metil, ciclohexil, etil, ciclohexil sau izopropil, ciclohexil-ditiocarbamat; aceştia s-au caracterizat apoi pe baza datelor analitice, cît şi a unor determinări de conductanţă molară, susceptibilitate magnetică, spectre electronice şi în IR. Pentru aceşti tetraditiocarbamaţi s-a propus o coordinaţie tetraedrică în jurul Zn(II), Cd(II) şi Hg(II) şi o coordinaţie plană, pătrată, în jurul Mn(II) şi Cu(II).

JOHRI, K. N., KAUSHIK, N. K., BAAJ, R. K. şi SHARMA, A. K., Acta Chim. Hung., **113**, nr. 3, iul. 1983, p. 325—329.

A.W.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Particularităţile procesului de aliere a carburii de siliciu cu aluminiul. S-a cercetat alierea β-carburii de siliciu cu aluminiu, la temperaturi de 1600—1700°C, folosind drept materii prime un amestec de metiltriclorsilan-clorură de aluminiu — toluen-hidrogen. Concentraţia aluminiului în amestecul iniţial era de $3 \cdot 10^{-5}$—5,0% grav. S-a stabilit că produsul reacţiei, β-SIC aliată cu Al, se poate utiliza drept materie primă pentru obţinerea, prin sublimare în vid, a unor pelicule epitaxiale cu structura *p—n*.

PROKOFIEVA, N. K., MAKAROVA, I. A., BELOVA, S. A. şi LEONOVA, V. E., Izv. Akcad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 7, iul. 1983, p. 1082—1085.

G.G.

Structura şi cinetica procesului de creştere a calcogenurilor de zinc în procesul de difuziune cu reacţie chimică. S-a cercetat experimental posibilitatea obţinerii unor straturi suprapuse orientate de calcogenuri de zinc prin procesul de difuziune cu reacţie chimică. S-a stabilit că procesul se poate realiza în condiţii optime prin depunerea chimică a peliculelor epitaxiale de ZnTe. Pentru peliculele de ZnSe, procesul se desfăşoară mai greu, difuziunea prin reacţie avînd loc numai în cazul unui grad de suprasaturare foarte ridicat. S-a stabilit că în sistemele Zn—S, Zn—Se şi Zn—Te creşterea epitaxială a fazei noi este condiţionată de formarea preferenţială şi de creşterea germenilor de cristalizare bidimensionali.

IGNATENKO, P. I., TOPINSKI, N. I. şi BAIDIKOVA, L. V., Izv. Akcad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **19**, nr. 7, iul. 1983, p. 1070—1073.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Reactivi de izomerizare a alchinelor. S-a evaluat utilizarea sărurilor de sodiu şi litiu a 1,2-diamino-etan, 1,3-diamino-propan, *n*-butilaminelor şi a sărurilor de litiu ale izobutilaminei, ca reactivi potenţiali de izomerizare a legăturilor triple în alchinoli-1. Sărurile de sodiu ale aminelor conduc la randamente ridicate de ω-alchinoli-1. Întrucîtva surprinzător, sarea de sodiu a *n*-butilaminei influenţează de asemenea izomerizarea în poziţia terminală. Sarea de litiu a 1,3-diaminopropanului produce cea mai mare conversie de la 2 la 3 alchinol-1. În cadrul sintezei feromonului sexual al insectelor, acetat de 3,13-octadecadienol, s-a introdus o nouă transpoziţie selectivă a unei triple legături a unui dienol, izomerizarea de la 2, ω-diinol-1 la 3,ω-diinol-1.

ABRAMS, S. R. NUCCIARONE, D. D. şi STECK, W. F., Can. J. Chem., **61**, nr. 6, iun. 1983, p. 1073—1076.

T.S.

Reacţia metantiolului cu specii produse prin descărcări de microunde în vapori de apă. Problemele care rezultă din emisia în atmosferă a compuşilor organici cu sulf din surse biogenice, instalaţii industriale şi instalaţii de tratare a reziduurilor au stimulat interesul pentru aprofundarea chimiei acestor compuşi. În acest context, autorii îşi propun studierea produselor de reacţie a metantiolului cu specii produse prin descărcări de microunde, în vapori de apă. Analiza spectrometrică de masă demonstrează prezenţa SO_2, CH_3SSCH_3, CH_3SSSCH_3, $CH_3SSSSCH_3$, $CH_3SSCH_2SCH_3$, $CH_3SCH_2SCH_3$ şi S_8. Aceste produse sînt în acord cu un mecanism care implică extracţia de hidrogen din CH_3SH prin grupa OH şi diferiţi radicali.

CHANG, C. H. ş.a., Can. J. Chem, **61**, nr. 7, iul. 1983, p. 1617—1619.

T.S.

Sinteza unor polimerizate prin polimerizări interfaciale şi de dispersie. Se dă o descriere a schemelor de reacţii de degradare termică primară la o serie de polimeri de policondensare, precum şi a caracteristicelor polimerilor studiaţi. Autorii au observat că metoda de policondensare interfacială, convenţională, conduce la materiale cu mase moleculare mici în multe cazuri cînd centrii de reacţii rezultaţi sînt împiedicaţi steric. Este cazul reacţiilor de polimerizare care conduc la poliamide, poliuretani şi poliuree. Spre deosebire de această metodă, polimerizarea de dispersie s-a dovedit o metodă eficace pentru sinteza policondensatelor menţionate. Policondensarea de dispersie reprezintă o modificare a metodei interfaciale convenţionale. În acest caz, solventul organic halogenat ($CHCl_3$ sau CH_2Cl_2) este înlocuit cu tetrahidrofuran. Diferenţa dintre polimerizarea interfacială şi cea de dispersie constă în faptul că la polimerizarea de dispersie, reacţia are loc în întregul volum al picăturilor individuale ale fazei disperse, în loc să aibă loc numai la interfeţe. Vitezele de polimerizare sînt foarte mari şi conversii sînt practic cantitative, astfel încît se realizează mase moleculare mari. Policondensarea de dispersie este predominant aplicată la poliamide. La poliuretani, policondensarea de dispersie conduce la rezultate mai bune decît policondensarea interfacială. La poliuree, policondensarea de dispersie oferă cele mai bune rezultate în comparaţie cu polimerizarea interfacială. În cazul policarbonaţilor, ambele metode de policondensare conduc la rezultate comparabile.

FOTI, S., MARAVIGNA, P. şi MONTAUDO, G., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 5, mai 1983, p. 337—342.

E.B.

Cercetarea stabilităţii la lumină a coloranţilor antrachinonici unitari şi în amestec cu coloranţii azoici. S-a cercetat fotostabilitatea coloranţilor de dispersie în soluţii de cloroform, pe baza spectrelor în infraroşu a coloranţilor respectivi. S-a stabilit că, sub acţiunea luminii, coloranţii azoici care conţin grupa OH se descompun, la început cu scindarea hidrogenului hidroxilic, iar apoi — cu distrugerea moleculei, prin desprinderea grupei azo. Coloranţii antrachinonici, care conţin grupa NH_2, se descompun cu scindare de hidrogen. S-a stabilit că mecanismele proceselor de fotodegradare diferă în cazul utilizării coloranţilor unitari faţă de coloranţi aflaţi în amestec.

NAUMOVA, I. A. şi ZAIŢEV, B. E., Izv. Vîşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **26**, nr. 6, iun. 1983, p. 729—731.

G.G.

Progrese recente privitoare la sinteza totală a antraciclinelor antitumorale. Antraciclinele antitumorale daunorubicină şi doxorubicină reprezintă rezultatele unei linii de cercetări originale efectuate de Farmitalia Carlo Erba SpA, începute cu investigarea activităţii antitumorale ale unor metaboliţi izolaţi din culturile unor specii de Streptomyces. Au fost efectuate eforturi pentru dezvoltarea unei metode practice de sinteză totală, ca alternative la procesul biosintetic, pentru producerea doxorubicinei şi sintetizarea unor noi antracicline cu proprietăţi farmacologice mai favorabile, şi anume cu o toxicitate şi / sau cardiotoxicitate mai scăzute. Sinteza totală a doxorubicinei şi a glicozidicilor antraciclinice, în general, se bazează pe realizarea a trei obiective: construirea agliconei (de exemplu, daunomicinona), sinteza părţii de zaharidă (de exemplu, daunosamina) şi cuplarea celor două jumătăţi. Autorul a efectuat un studiu în vederea dezvoltării unei căi eficiente spre obţinerea unor analogi ai daunomicinonei, nerealizabilă prin manipularea pe cale chimică a produselor naturale. Sînt descrise diferitele sinteze în vederea obţinerii unor noi antracicline, cum este 4-demetoxi-6-deoxidaunorubicina, sintetizată de autor.

PENCO, S., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 5, mai 1983, p. 359—363.

E.B.

Sintezele a cinci n-derivaţi ai 1,2,3,4-tetrahidroizochinolinei şi trei peptide histidinice cu Na terminal, ca inhibitori potenţiali ai histidindecarboxilazei gastrice. Avînd în vedere că 1,2,3,4-tetrahidroizochinolina constituie o alternativă interesantă a ciclului imidazolic, prezent în aproape toţi inhibitorii de histidindecarboxilază sintetizaţi anterior — cu excepţia onelor benziloxiaminice — au fost sintetizaţi o serie de N derivaţi ai acesteia (doi α-aminoacizi şi doi α-metil aminoacizi) cărora li s-a testat în vitro activitatea asupra enzimei. În special s-a comparat acidul D,L — γ N (1,2,3,4—tetraizochinolil)-α-hidrazinobutiric — obţinut prin condensarea N-(2 cloretil)-1,2,3,4-tetrahidroizochinolinei cu dietilclormalonat de sodiu, urmată de hidroliză cu acid clorhidric şi tratare cu diamină în soluţie hidroalcoolică — cu analogul hidrazinic al histidinei, în ceea ce priveşte acţiunea în vitro şi în vivo. De asemenea, pentru a se verifica ipoteza proprietăţilor peptidelor de inhibare a histidindecarboxilazei, au fost sintetizate trei peptide histidinice cu Na terminal prin condensarea Na-carbobenzoxi-L-histidinei cu clorhidrat de benzil-ε-aminocaproat, a N N'-ditritil-Lhistidinei cu benzil-*trans*-4-amino-ciclohexancarboxilat sau a N-α-carboxi-L-histidinei cu fenilalaninol, în diferite medii, urmată de hidroliză şi, după caz, de hidrogenare catalitică sau detritilare cu alcool metilic. Dintre toţi compuşii sintetizaţi, cel mai activ inhibitor al histidindecarboxilazei s-a dovedit a fi, in vitro, acidul D,L-γ-N-(1,2,3,4-tetrahidroizochinolil)-α-hidrazinobutiric.

AGOSTINI, O., CACCIARELLI, C., BONACCHI, G., BONI, P., CASTELLUCCI, A. şi FEDI, M., Boll. Chim., Farm. **122**, nr. 2, febr. 1983, p. 86—95.

M.M.

2-Acetilpiridintiosemicarbazone, agenţi antileucemici. Descoperirea că 2-piridincarboxaldehidtiosemicarbazona posedă activitate antileucemică a condus la sinteza şi testarea a numeroşi compuşi cu structură similară. Iniţial, activitatea antitumorală a aldehidtiosemicarbazonelor α(N)-heterociclice s-a atribuit eficacităţii ca lianţi pentru ionii de metal. S-a emis ipoteza că înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen de la grupa aminică (N^4) terminală a tiosemicarbazonei printr-o grupă mai mare ar trebui să fie adversă datorită efectelor sterice asupra tautomeriei grupei SH. Rezultatele autorilor privind patru serii de 2-acilpiridin-tiosemicarbazone sugerează că prezenţa unui substituent voluminos în poziţia N^4 a tiosemicarbazonei nu este compatibilă cu activitatea antileucemică. De asemenea, nici prezenţa unui substituent metalic în poziţia 6 a ciclului piridinic, nici creşterea în mărime a substituentului azometinic, de la metil în 2-acetilpiridintiosemicarbazone la propil în 2-butirilpiridintiosemicarbazone se pare că nu ajută la diminuarea activităţii. Testarea cîtorva 2-formilpiridintiosemicarbazone în vederea determinării activităţii lor antimalarice, in vitro, împotriva *Plasmodium berghei*, comparativ cu cea a 2-acetilpiridintiosemicarbazonelor sintetizate, arată că ultimii compuşi sînt mai puţin toxici; prezenţa unei grupe metil în poziţia 6 în ciclul piridinic sau a unei părţi butiril la legătura azometinică reduce şi mai mult toxicitatea. Avînd în vedere consideraţiile de mai sus, se apreciază că 2-acilpiridintiosemicarbazonele constituie un grup de compuşi cu acţiune antileucemică promiţătoare.

KLAYMAN, D. L., SCOVILL, J. P., MASON, C. J., BARTOSEVICH, B. J. şi LIN, A. J., Arzneim.-Forsch./Drug Res., 33/11/ nr. 7, iul. 1983, p. 909—912.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Aplicarea descărcărilor în plasmă RF la prepararea de membrane pentru proces de separare de gaze. Dintre tehnicele de preparare de membrane adaptabile la separări de gaze, prezintă interes metoda descărcărilor electrice de frecvenţă radio (sau descărcări în plasmă RF) atît pentru introducerea de modificări superficiale pe un film de polimer cît şi pentru sinteza unor filme subţiri. Autorii au studiat prepararea unor membrane pentru separări de gaze folosind tehnica descărcărilor electrice de frecvenţă radio, în plasmă. S-a folosit un flux de heliu, iar suportul a fost un polimer comercial (Cellgard 2400, produs de Celanese Plastic Co.). Au fost măsurate valorile diametrului mediu al porilor şi s-au stabilit caracteristicele de permeabilitate a diferitelor gaze. S-a constatat că polimerul utilizat este un material adecvat. Caracteristicele lui de permeabilitate sînt, însă, schimbate sensibil la expunerea polimerului unei plasme de heliu de intensitate moderată. S-a căutat o corelare între caracteristicile de permeabilitate ale polimerului folosit şi parametrii descărcării folosite.

CANEPA, P., NICCHIA, M. şi MUNARI, S., Chim. Ind. (Milano), 65, nr. 6, iun. 1983, p. 393—397.

E.B.

Necesarul de energie în separarea amestecurilor lichide omogene. Obiectul studiului îl constitue separarea unui amestec ternar în cele trei produse, pentru diferite moduri de dispunere a coloanelor de distilare. Au fost analizate următoarele secvenţe de coloane în trenul de distilare: 1) două coloane convenţionale (două produse) legate pe fluxul produsului de vîrf sau de blaz al primei coloane: 2) o singură coloană în care componentul intermediar este recuperat ca flux secundar; 6) un sistem de două coloane constînd dintr-o coloană de perfracţionare şi o coloană cu priză laterală. Funcţia scop aplicată a fost necesarul minim de energie pentru separarea amestecului. Pentru ultimul tren de coloane a fost formulată o temă de optimizare şi s-a găsit o soluţie numerică. A fost tratată influenţa volatilităţilor relative, concentraţiei alimentării şi purităţii produsului. S-au găsit domeniile optime pentru trenurile de coloane considerate.

KACZMAREK, A., KUCIEL, E. şi FIDKOWSKI, Z., Hung. J. Ind. Chem. 10, nr. 4, 1982, p. 395—409.

T.S.

Evaporarea soluţiilor apoase care formează cruste. Obţinerea apei industriale din ape reziduale şi ape naturale prin evaporare cîştigă tot mai mult în importanţă, datorită creşterii necesarului de apă, epuizării surselor de apă şi accentuarea poluării mediului înconjurător. Ca exemple se pot menţiona evaporarea apelor reziduale din industrie, a apelor uleioase sub presiune, a borhoturilor sau a apelor de extracţie, precum şi a apelor din fîntîni, rîuri şi mări. Alegerea schemei tehnologice depinde de mai mulţi factori, dintre care mai importanţi sînt: compoziţia apei brute, forma de energie disponibilă, cantitatea ce trebuie evaporată, natura procedeelor de tratare preliminară şi ulterioară. Pentru apele brute conţinînd substanţe solide dure (nisip, cristale) şi moi (fibre), emulsii ulei/apă, componenţe organice (fenoli, acizi, alcooli), săruri anorganice (NaCl, carbonaţi, silicaţi) şi gaze (CO_2, NH_3, hidrocarburi) se aplică tratamente preliminare mecanice (sedimentare, cernere, filtrare), fizice (filtrare pe cărbune activ, degazare, flotaţie, schimb ionic) şi chimice (precipitare, floculare, oxidare, reducere, neutralizare, acidulare). După evaporare rezultă pe de o parte un distilat, compuşi organici, gaze şi săruri, care se supun unui tratament ulterior prin procese fizice şi chimice, iar pe de altă parte, un concentrat, substanţe solide, suspensii şi compuşi organici ale căror tratamente ulterioare implică revalorificare, depozitare, ardere, uscare. Se dau rezumativ rezultatele de la evaporarea a două feluri de ape: una cu un conţinut de săruri de 8850 p.p.m., fără componente organice şi cealaltă o apă reziduală conţinînd ulei şi săruri.

MOSTOFIZADEH, CH. şi WEIL, G., Chem. Ind. 106, (XXXV), nr. 7, iul. 1983, p. 389—392.

A.W.

Modele matematice aplicate la cinetica uscării. Semnificaţia cineticii uscării pentru proiectarea echipamentului de uscare este depăşită. Potrivit definiţiei, uscarea reprezintă schimbarea în timp a conţinutului mediu de umiditate şi a temperaturii medii a materialului, în condiţii constante. Din punctul de vedere al procesului, uscarea reprezintă încălzirea simultană cu transferul de masă în prezenţa unei structuri solide. Cel din urmă proces fiind posibil să se modifice în timpul uscării, introduce multe complicaţii în tratarea ambelor procese menţionate. Contribuţia celor două procese în viteza uscării este o problemă importantă pentru orice soluţie analitică. Noua aproximare a cineticii uscării prezentată este bazată pe calculul variaţional şi „acţiunea funcţională" pentru procese cu împrăştiere. În modelul propus, se presupune că difuziunea, conductibilitatea, împrăştierea şi relaxarea controlează transferul termic şi de masă în timpul uscării. Conductibilitatea termică nestaţionară şi difuziunea nestaţionară au fost descrise prin ecuaţii diferenţiale hiperbolice. Soluţia conduce la ecuaţii pentru curbe de temperatură şi uscare adimensionale. Aceste ecuaţii au fost verificate experimental.

MICHALOWSKI, S., MITURA, E. şi KAMINSKI, W., Hung. J. Ind. Chem., 10, nr. 4, 1982, p. 387—394.

T.S.

Cercetarea procesului de uscare a carbonatului bazic de magneziu într-o instalaţie combinată de uscare. Unul dintre procedeele de perspectivă de uscare a materialelor disperse o constituie utilizarea aparatelor de uscare în suspensie, combinate în diferite variante. Pentru uscarea carbonatului bazic de magneziu a fost construită o instalaţie formată dintr-un ciclon şi un reactor de uscare în suspensie, cu strat filtrant. Se dă schema instalaţiei experimentale şi se propune un model matematic al acesteia, care poate fi aplicat pentru proiectarea unor instalaţii similare.

KRUGLOV, V. A., KRUCININ, M. I. ş.a., Izv. Vissih. Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., 26, nr. 6, iun. 1983. p. 744—746.

G.G.

Un nou procedeu pentru îngroşarea suspensiilor. Îngroşarea suspensiilor fine şi polidisperse cu ajutorul unor filtre dinamice cunoscute este costisitoare şi la prelucrarea industrială a unor cantităţi mari şi-a găsit doar o utilizare limitată. Posibilităţi noi în acest domeniu oferă un procedeu cu un filtru de îngroşare de tip nou. La acesta, turta de filtrare rezultată este îndepărtată în momentul formării ei, printr-un amestec (solid—lichid—gazos) de agent filtrant, ce curge rapid prin spaţii de filtrare înguste. Se descrie aparatul experimental şi se dau metode de calcul. Rezultatele obţinute arată că filtrul de îngroşare de tip nou prezintă următoarele avantaje: construcţie simplă şi deservire uşoară, raport favorabil între suprafaţa filtrantă şi volum, înlocuirea uşoară şi rapidă a plăcilor de filtrare, temperatură constantă, spălare temeinică a materialelor solide din suspensia îngroşată şi posibilitatea folosirii gazelor reziduale. Cînd gazele reziduale sînt fierbinţi, apare pe deasupra şi posibilitatea utilizării căldurii reziduale pentru evaporarea lichidului.

KABALA, J., Chem. Ind., **106** (XXXV) nr. 7, iul. 1983, p. 393—396.

A.W.

Determinarea funcţiei de repartiţie a particulelor pe dimensiuni în procesul de cristalizare din soluţii. A fost efectuată o analiză a relaţiei dintre intensitatea medie de cristalizare, raportată la un cristal şi procesul de formare a particulelor cristaline noi, datorită transformărilor de fază. Folosind ecuaţia de conservare a numărului de particule, a putut fi dedusă ecuaţia funcţiei de repartiţie a cristalelor pe dimensiuni, valabilă în cazul cristalizării în masă din soluţii.

KAFAROV, V. V., DOROHOV, I. V. KLOŢOVA, E. M. şi LE SUAN HAI, Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i. Him. Tehnol., **26**, nr. 6, iun. 1983, p. 747—749.

G.G.

Date de schimb ionic pe o coloană pentru îndepărtarea amoniului din apă cu tuf de filipsită. Limitele de toleranţă pentru amoniu în apele piscicole sau cu viaţă acvatică sînt de ordinul p.p.m. Ca urmare, apele reziduale industriale sau domestice trebuie în prealabil tratate pentru îndepărtarea amoniului. În acest scop, diferiţi zeoliţi, naturali sau sintetici, au fost testaţi, dar unii nu au manifestat capacitate de schimb ionic adecvată, iar la alţii, costul a fost prea ridicat. Autorii şi-au îndreptat atenţia asupra filipsitei, un zeolit natural, larg răspîndit în tufurile din Italia şi care reprezintă constituentul major din *tufo giollo-napoletano* (tuful galben napolitan). Acesta prezintă selectivitate şi capacitate de schimb superioare clinoptilolitei, un zeolit natural studiat în ultimii ani pentru extragerea amoniului din ape de canalizare. S-au folosit coloane cu pat fix de filipsită, în prealabil măcinată şi uscată. S-a efectuat şi un schimb preventiv cu Na. Conţinutul de zeolit din tuf a fost circa 64%. Au fost stabilite curbele de străbatere a amoniului ca funcţii de înălţimea patului fix, compoziţia soluţiei de alimentare şi viteza de curgere a acestei soluţii, domeniile de variaţii fiind: înălţimea patului —4,8—30,8 cm, compoziţia soluţiei de alimentare —29,1—189 p.p.m. NH_4^+—N, viteza de curgere a soluţiei —3,0—61,5 ml min^{-1}. Evaluarea calitativă şi cantitativă a curbelor a scos în evidenţă o remarcabilă selectivitate pentru amoniu şi o bună capacitate de schimb ionic a tufului de filipsită. Din parametrii dinamici (lungimea zonei de transfer de masă şi eficacitatea coloanei) s-au stabilit condiţiile optime de lucru ale coloanei.

NASTRO, A. şi COLELLA, C., Ing. Chim. Ital., **19**, nr. 5—6, mai-iun. 1983, p. 41—45.

E.B.

Trecerea la scară superioară pentru cromatografia preparativă, în fază lichidă, a unor produse fine. Feromonii pot fi sintetizaţi pe o cale complexă, cuprinzînd multe etape de reacţii şi separări. Uneori, un precursor de feromon sau chiar feromonul este separat de subprodusele de reacţie cu mase moleculare similare şi polarităţi diferite. În alte cazuri, forma activă a unui precursor de feromon este separat de diastereoizomerul său neactiv. În ambele cazuri, calea cea mai adecvată de separare este cromatografia de lichide. Pentru obţinerea unor cantităţi comerciale de feromoni, autorii au propus cromatografia preparativă de lichide, cu scară mult mai largă, la costuri şi riscuri rezonabile. Se observă că performanţa coloanei cromatografice este afectată nu numai de eficienţa coloanei, ci şi de raportul de capacitate a coloanei, care este o măsură a afinităţii produsului pentru umplutura solidă. La produse avînd raporturi de capacitate similare şi atunci cînd se urmăreşte trecerea la o scară superioară („scale-up"), atenţia trebuie îndreptată asupra parametriilor de lucru, neglijindu-se influenţa proprietăţilor fizice ale produselor. Se dă o expresie pentru volumul maxim al probei care este o măsură a capacităţii coloanei cromatografice şi, prin definiţie, reprezintă volumul probei peste care rezoluţia cade sub o valoare unitară. Verificarea relaţiei, care este o lege pentru trecerea la scară superioară, a fost făcută experimental pentru a separa 2-metil-7-*terţ*-butil-sulfiniloctadecan-8-ol, un precursor al feromonului *Limitarea Dispar*, de diastereoizomerul său neactiv. Proiectarea, în prima aproximaţie, a unei coloane la scară-pilot poate fi efectuată pe baza unei valori de 25 kg/m^3 de coloană şi în cazul cînd polaritatea produselor nu este prea diferită de cea a precursorilor de *Limantria Dispar*.

PIERI, G., PICCARDI, P., MURATORI, G. şi CAVALLO, L., Chim. Ind. (Milano), **65**, nr. 5, mai 1983, p. 331—336.

Separare de aer într-o singură treaptă prin adsorbţie cu oscilaţii de presiune — Unele aspecte ale ridicării la scară. Autorii au studiat separarea aerului într-o singură treaptă, prin procedeul cu oscilaţii de presiune pe un zeolit A de fabricaţie ungurească. Pentru aceste studii ei au folosit diferite dimensiuni de coloană. Au constatat că fineţea de separare este independentă de dimensiunile coloanei de adsorbent, fiind determinată numai de durata de umplere, respectiv de viteza de curgere intergranulară strîns legată de această durată. Pe baza datelor privind cantitatea de aer prelucrată într-un ciclu, ei au stabilit că la procedeul studiat capacitatea este direct proporţională cu masa de adsorbant.

KOTSIS, L., ARGYELÁN, J. şi SZOLCSÁNYI, P., Magy. Kém. Lapja, **38**, nr. 6, iun. 1983, p. 240—244.

A.W

Ingineria reacţiilor chimice ale fermentaţiei anaerobe. La fermentaţia aerobă, pe prim plan se găseşte producţie de biomasă. La tratarea apelor reziduale pe cale aerobă, primar se urmăreşte o conversie mare de substrat, dar şi în acest caz se formează o cantitate mare de biomasă (nămol activ). La fermentaţia anaerobă, pe prim plan stă obţinerea de produse (obţinere de metan, alcooli, cetone şi acizi organici). Avantajul mare al acestui mod de lucru constă în faptul că substraturi ieftine sînt trecute în produse de disproporţionare valoroase cu formare concomitentă de dioxid de carbon. Aici are loc şi o limitare de energie, astfel încît, spre deosebire de fermentaţia aerobă, creşterea microorganismelor este redusă. În cazul formării metanului pe cale microbiană, importante sînt două aspecte: valorificarea substanţelor reziduale (nămol activ şi deşeuri agricole) şi tratarea apelor reziduale. La valorificarea substanţelor reziduale este vorbă în primul rînd de o stabilizare biologică pentru o ulterioară folosire drept îngrăşămînt. Biogazul rezultat concomitent este folosit pentru acoperirea necesarului de energie în bioreactoare; excesul este îndrumat pentru alte necesităţi din agronomie. Creşterea crescîndă a tratamentului anaerob al apelor reziduale este condiţionată de legislaţiile de protejare a mediului înconjurător, costurile din ce în ce mai mari de energie, problemele ivite la îndepărtarea nămolului activ în exces, format pe cale aerobă etc. Există tendinţa de îndepărtare cît mai înaintată a poluării organice (peste 95%), fără consum de energie, prin valorificarea biogazului format. Se discută o serie de probleme de ingineria reacţiilor chimice la epurarea apelor reziduale

pe cale anaerobă, punîndu-se accent pe reținerea biomasei, astfel încît și la tratarea anaerobă să se realizeze randamente ridicate la volum—timp.

WANDREY, CH. și AIVASIDIS, A., Chem.-Ing.-Tech., **55**, nr. 7, 1983, p. 516—524.

E.B.

Dinamica și stabilitatea unor procese de inginerie chimică. O împărțire a proceselor de inginerie chimică după comportarea lor dinamică în procese staționare, liniarizabile și generale este arbitrară și dăunătoare pentru privirea de ansamblu asupra întregei palete de comportare. Din acest motiv și ținînd seamă de cerințele securității instalației se acordă atenție crescîndă problemelor de stabilitate și de comportare generală staționară și dinamică. În articol se dă o privire de ansamblu asupra diferitor cazuri de comportare și se dă o descriere a modelelor teoretice necesare. Datorită multitudinii proceselor de inginerie chimică, exemplele discutate sînt alese. Astfel, accentul la sisteme nereactante a fost pus pe probleme de stabilitate din tuburi evaporatoare, iar la tehnica reacțiilor, pe dinamica și stabilitatea reactoarelor continue. În final sînt discutate unele aspecte noi la analiza stabilității unor sisteme neliniare.

EIGENBERGER, G., Che.-Ing.-Tech., **55**, nr. 7, iul. 1983, p. 503—515.

E.B.

Aplicarea metodei de colocație ortogonală la unele probleme de inginerie chimică. O comparație cu alte tehnici numerice. Modelele matematice aplicate în diferite domenii ale ingineriei chimice trebuie să satisfacă două condiții, care de obicei sînt în conflict. Pe de o parte, modelul trebuie să fie o descriere exactă a performanței, măsurată experimental, a unității în care au loc fenomene variate și deseori complicate, iar pe de altă parte, trebuie să dea o soluție rapidă a ecuațiilor care constituie modelul însuși. Lucrarea prezintă o privire de ansamblu comparativă a procedurilor pentru rezolvarea sistemelor de ecuații diferențiale obișnuite și / sau cu derivate parțiale care intervin la formularea modelelor matematice din ingineria chimică. Comparația între modelele examinate a fost făcută pe baza a trei probleme tipice de inginerie chimică: difuziunea cu reacție într-o particulă cu distribuție neuniformă de catalizator, dinamica paturilor de adsorbție, distribuția temperaturii în electrozi metalurgici. Soluțiile acestor modele au la bază proceduri numerice bine cunoscute. În special au fost folosite metodele de diferență finită, de caracteristici, de „shooting", Lax-Wendroff și de colocație ortogonală, accentul punîndu-se pe metoda de colocație ortogonală, care a fost aplicată în ultimii ani la diverse probleme de inginerie chimică. Sînt analizate în detaliu aplicațiile acestei metode și extinderea ei la elemente finite. Aplicarea metodei permite rezolvarea unor sisteme complexe de ecuații diferențiale obișnuite și / sau cu derivate parțiale și, în consecință, analiza unor modele matematice complete.

MORBIDELLI, M., SERVIDA, A., STORTI, G., PALUDETTO, R. și CARRA, S., Ing. Chim. Ital., **65**, nr. 5—6, mai-iun. 1983, p. 47—60.

E.B.

MEDICAMENTE

Testarea dizolvării diferitelor forme de dozare utilizînd metoda prin curgere. Testarea dizolvării comprimatelor și capsulelor gelatinoase tari prin metoda curgerii laminare sau turbulente comparată cu metodele de dizolvare oficiale, prevăzute de USP, prezintă o serie de avantaje în special pentru toate produsele puțin solubile. Schimbările mediilor de dizolvare, de exemplu schimbarea de *p*H, se poate face ușor în timpul testării. Un alt avantaj constă în posibilitatea testării diferitelor forme farmaceutice (comprimate, capsule, pelete, pulberi, supozitoare, capsule moi) cu aceeași aparatură. Metoda propusă, cu o cameră de testare a unor volume de circa 20 ml și utilizarea de viteze de curgere diferite ale mediului de dizolvare, de 5—50 ml/min, oferă soluționarea problemelor de omogenitate a concentrației medicamentului în camera de testare și reproductibilitatea rezultatelor. O viteză variabilă de curgere a mediului, generată printr-o pompă așezată în exterior, dă posibilitatea testării medicamentelor puțin solubile și permite schimbarea ușoară cu valori diferite de *p*H. Cu ajutorul acestei metode, pe baza vitezelor de dizolvare, se pot diferenția pulberi cu particule de mărimi diferite. Cu puține schimbări în forma produselor farmaceutice semisolide (ca: supozitoare, capsule gelatinoase moi) pot fi realizate dezvoltarea lor și asigurarea calității, în concordanță cu rezultatele obținute in vivo.

MÖLLER, H., Pharm. Ind., **45**, nr. 6, iul. 1983, p. 617—622.

M.M.

Stabilitatea unor comprimate acoperite conținînd etilsuccinat de eritromicină și clorhidrat de demeclociclină. Condiționarea unei asocieri de două antibiotice — cum ar fi cea dintre etilsuccinat de eritromicină și clorhidrat de demeclociclină — de mare eficacitate terapeutică în infecțiile mixte — sub formă de comprimate acoperite cu o peliculă prezintă o serie de avantaje economice permițînd o mare productivitate, reducere a costului de producție comparativ cu alte forme de farmaceutice existente pe piața Italiei, ca: granule, capsule și suspensie extemporanee. Tehnica de preparare constă în granularea umedă a celor două antibiotice cu lactoză, amidon și celuloză microcristalină, comprimare pe ponson circular cu diametrul de 12,7 mm și concavitate de 19 mm și acoperirea comprimatelor obținute prin pulverizare cu o suspensie conținînd metilceluloză, dioxid de titan, lac de aluminiu micronizat și ulei de parafină. În vederea relevării eficacității utilizării acoperirii comprimatelor cu o peliculă, a fost efectuat controlul stabilității formei farmaceutice obținute, pe timp variabil, în condiții diverse de temperatură, testîndu-se timpul de dezagregare, timpul de dizolvare, biodisponibilitatea și concentrația în principii active. Testările efectuate relieffează că forma farmaceutică propusă se menține nealterată la temperaturi de 20—37°C. La o temperatură de 55°C, se observă modificări ale coloratiei și timpului de dezagregare.

GIOVINAZZO, C., PUGLISI, G., MILAZZO, L., CARUSO, A. și MAZZORE, G., Boll. Chim. Farm., **122**, nr. 2, febr. 1983, p. 109—117.

M.M.

Îndepărtarea substanțelor pirogene din preparatele parenterale conținînd solvenți organici. Studiul întreprins de autori pentru testarea diferitelor filtre folosite în industria farmaceutică și analiza comportamentului constituenților organici din soluțiile injectabile la acestea, relieffează că diferitele componente ale soluțiilor ar putea să spele substanțele pirogene de pe filtre. Astfel, în cazul în care prin materialul filtrant spălat cu apă pînă nu se mai eliberează substanțe pirogene, se trec solvenți organici, aceștia antrenează încă substanțe pirogene, deci capacitatea de spălare este mai mare. Cantitatea de lichid de spălare pentru îndepărtarea substanțelor pirogene provenite din fabricație diferă pentru diferitele tipuri de filtre. Testîndu-se capacitatea de reținere a filtrelor prin adaos de pirogene se constată că sterilizarea materialului filtrant o diminuează considerabil și nu toate tipurile de filtre rețin substanțele pirogene.

BERGAUER, R. G., OHO, H. H. și NARZ, E., Drugs Made in Germany, **26**, nr. 2, 1983, p. 86—87.

M.M.

Aditivi la produsele sterile parenterale. Se prezintă diferite tehnici de administrare a preparatelor farmaceutice sterile de uz parenteral, care diferă de la țară la țară, exemplificîndu-se și relieffîndu-se că manipu-

larea acestor forme farmaceutice implică o dozare corectă, condiţii de asepsie, un anumit volum de diluent şi etichetare corespunzătoare. Datorită creşterii numărului de mărci comerciale pe piaţă la asemenea preparate, este important să se cunoască ce aditivi pot fi incluşi în reţeta de fabricaţie a acestor forme farmaceutice. Se enumeră o serie de aditivi, ca: sisteme tampon, agenţi de solubilizare, stabilizatori şi se examinează o serie de preparate de „Dilantin", „Phenhydan", „Phenytoin Concentrate". Deoarece are loc o diminuare a concentraţiei în diazepam în timpul administrării în perfuzii, cînd acesta se găseşte în ambalaje de PVC, s-a experimentat, cu rezultate bune, înlocuirea propilenglicolului, solvent uzual, cu o emulsie lipidică conţinînd diazepam pentru administrare intravenoasă, preparatul obţinut putîndu-se adăuga unei emulsii nutritive, care se administrează continuu intravenos. De asemenea, se înregistrează pierderi ale concentraţiei de nitroglicerină după o stocare în ambalaje de PVC, timp de 24 ore, la 25°C, ale insulinei condiţionată în ambalaje de PVC, polipropilenă sau sticlă. Avînd în vedere că prin filtrare prin membrane din esteri de celuloză se pierde o cantitate din principiile active, se indică pretratarea materialului filtrant cu substanţe care să-l satureze. Agenţii citotoxici au compatibilităţi diferite funcţie de ambalajele din material plastic sau sticlă. Din cauza pericolului la manipularea, în fabricaţie, a medicamentelor citotoxice, se impune necesitatea existenţei unui cabinet de control biologic, iar dotarea cu echipament de protecţie şi o serie de tehnici corespunzătoare privind compuşii şi administrarea lor pot evita contaminarea preparatelor fabricate.

CHARD, C. A. M., Pharm. Ind., **45**, nr. 6, iun. 1983, p. 636—639.

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Cercetarea cineticii transformării sol-gel. Se întîmplă ca la unele sisteme disperse să rezulte, ca urmarea a unor forţe de aderenţă, nişte agregate structurale care formează o structură de gel. Prin solicitări mecanice, această structură de gel este distrusă şi sistemul dispers se comportă din nou ca un lichid, adică starea de gel este trecută în aşa-numita stare de sol. După o anumită stare de repaos, structura de gel se poate forma din nou. A fost studiată comportarea unor dispersii apoase de pigment (apă/etilenglicol 90:10; pigment brut 18—20% greutate), care prezintă transformare gel—sol bine reproductibilă. Această transformare a fost urmărită cu ajutorul unor curbe de curgere, stabilite imediat după distrugerea structurii de gel, precum şi după pauze de repaos diferite ca timp. S-a constatat că forţa structurilor refăcute depinde de durata pauzelor. La fel şi comportarea reologică a sistemului depinde de durata pauzelor. Deoarece după formarea din nou a structurii de gel sistemul capătă o comportare la curgere plastică, această comportare poate fi considerată drept o caracteristică a structurii de gel.

HADJISTAMOV, D., Farbe Lack, **89**, nr. 8, aug. 1983, p. 592—595.

E.B.

Aparat pentru cercetarea elasticităţii unor acoperiri sub solicitare dinamică variabilă. În practică se întîmplă ca suprafaţa a două corpuri legate între ele printr-un film să fie supusă unor mici mişcări ale corpurilor. Acoperirea care leagă cele două corpuri este desemnată drept punte de film. Durata de viaţă a unei punţi de film depinde de elasticitatea filmului. În articol se prezintă această comportare pe exemplul unei punţi de film între interstiţiile unui fir purtător care este supus unor constrîngeri variate. În general, elasticitatea unui film scade cu îmbătrînirea. De asemenea, ea se modifică la variaţii de temperatură. Cu creşterea casanţei punţii de film rezultă fisuri şi umiditatea poate pătrunde în interiorul corpului, în cazul de faţă, firul purtător. Pentru testarea elasticităţii unui film, autorul a pus la punct un aparat. Acesta este format în principiu din nişte table lunguieţe acoperite cu substanţa peliculogenă. Benzile sînt cuplate între ele şi, sub formă de bandă fără sfîrşit, sînt întinse pe două role. Mişcarea pe role se face cu ajutorul unui motor. La trecerea benzii peste role, filmul este întins, pe cînd pe porţiunea dreaptă între role, filmul revine la starea iniţială, lipsită de tensiune. Uneori, banda poate fi acoperită cu film pe ambele feţe. Din compararea diferitelor sisteme de acoperiri se pot trage concluzii cu privire la comportarea elastică în special în domeniul punţilor de film.

KNEIFFEL, A., Farbe Lack, **89**, nr. 8, aug. 1983, p. 598—600.

E.B.

O contribuţie la protecţia anticorosivă pasivă prin folosirea ca umplutură a unor pulberi fine de cuarţ şi wolastonită tratate la suprafaţă. Autorii au pornit în studiile lor de la constatarea că prin folosirea unor materiale de cuarţ tratate superficial se realizează acoperiri care se menţin transparente pînă la 400 de ore, pe cînd acoperirile cu materiale de umplutură netratate devin netransparente după 20 de ore. Aceasta este o confirmare a concepţiei că tratarea suprafeţei materialelor de umplutură favorizează umectarea materialelor de către liant. Autorii au cercetat avantajele pe care le prezintă pulberile fine de cuarţ şi wolastonită, tratate cu epoxilani, pentru grunduri anticorosive. O măsură a eficienţei unor asemenea grunduri anticorosive au fost bunele rezultate obţinute cu cromat de zinc. Studiul efectuat a arătat că schimbarea unor pigmenţi activi la anticoroziune prin pulberi fine de cuarţ şi wolastonit, tratate la suprafaţă cu epoxilan, nu micşorează acţiunea anticorosivă a grundului. În unele cazuri, aderenţa pe grund poate fi sensibil îmbunătăţită, şi anume atunci cînd se folosesc atît pulberi fine de cuarţ şi wolastonit, tratate la suprafaţă, cît şi fosfat de zinc. Prin introducerea materialelor de umplutură tratate superficial, menţionate, se atinge eficienţa unor grunduri care conţin cromat de zinc.

GRASS, W., MERZBACH, H.-D. şi SKUDELNY, D., Farbe Lack, **89**, nr. 9, sept. 1983, p. 677—680.

E.B.

APE REZIDUALE. POLUARE

Îndepărtarea compuşilor cu azot din apele reziduale prin nitrificare/denitrificare. Reducerea compuşilor cu azot în apele reziduale poate deveni necesară din următoarele motive: nitrificarea, adică oxidarea amoniului la azotat în puţul colector solicită bilanţul de oxigen al acestuia; compuşii cu azot favorizează creşterea organismelor vegetale; compuşii de NH_4^+ sînt peste o anumită concentraţie vătămătoare pentru peşti şi plante acvatice; întrucît pentru obţinerea apei potabile se recurge tot mai mult la apele de suprafaţă, depăşirea valorilor limită de NH_4^+ şi NO_3^- admisibilă în aceste ape ar duce la cheltuieli suplimentare pentru îndepărtarea compuşilor respectivi. Pentru eliminarea azotului din apele reziduale există în principiu procese fizico-chimice (striparea NH_3 la *p*H ridicat; hidroliza ureei urmată de striparea NH_3; folosirea de schimbători de ioni pentru NO_3 şi NH_4^+) şi biologice (încorporarea azotului în alge şi plante acvatice superioare; nitrificarea şi denitrificarea prin transformări microbiene). În vederea realizării unei nitrificări complete trebuie optimizaţi următorii parametri: încărcarea cu nămol, vîrsta nămolului, *p*H-ul, temperatura. Condiţiile preliminare pentru denitrificare sînt: prezenţa de denitrificatori; prezenţa azotului oxidat (NO_2^-, NO^-) ca rezervor de oxigen şi acceptor de hidrogen; prezenţa substanţelor organice ca donori de hidrogen; lipsa de oxigen dizolvat sau liber disponibil. Principial sînt posibile următoa-

rele procedee: 1. denitrificare şi nitrificare simultane. 2. denitrificare separată în bazine în aval sau în amonte. Parametrii de dimensionare se determină cel mai sigur prin încercări.

KLEINERT, P., Chem. Ind., 106, (XXXV), nr. 7, iul. 1983, p. 404—407.

A.W.

Microorganisme mutate ajută la distrugerea biologică a apelor reziduale impurificate industrial. Bacteriile crescute şi adaptate special, denumite Noggies permit o epurare a apelor industriale rapidă şi ieftină tocmai în acele cazuri, în care pînă în prezent nu au putut fi găsite soluţii mulţumitoare. Microorganismele *Noggies* se manipulează simplu şi sînt complet inofensive la utilizare, cît şi în ceea ce priveşte influenţa asupra mediului înconjurător.

HEYDEN, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109,(79), nr. 11—12, 21 iul. 1983, p. 337—338.

A.W.

DIVERSE

Legea chimicalelor şi înnoire. În multe ţări industriale există azi interesul de a dobîndi un control general asupra chimicalelor care ajung în mediul înconjurător. Măsurile introduse în cadrul legislaţiei pentru chimicale diferă parţial în diversele ţări şi sînt legate de grevări diferite ale costului fabricaţiei. Industria chimică din R.F.G. a afirmat că aceste grevări sînt ridicate şi pot duce la o prejudiciere a înnoirilor, care pe de altă parte sînt de o importanţă vitală tocmai pentru industria chimică a ţării. Un studiu iniţiat de Oficiul pentru mediul înconjurător din Berlin a fost publicat în februarie 1983. Condiţia fundamentală pentru obţinerea de informaţii concludente era efectuarea unui program amplu de explorare. În două referate au fost stabilite atît etapele metodice cele mai importante, cît şi rezultatele parţiale selecţionate din domeniile: chimicale din industria organică, coloranţi organici, tenside şi produse înrudite şi materiale plastice. Articolul tratează etapele metodice pentru caracterizarea cercetării şi dezvoltării, cît şi a înnoirii. Aceste etape sînt următoarele: 1. Numărul substanţelor noi. 2. Numărul substanţelor vechi prezente. 3. Caracteristicile înnoirii de programe. 4. Caracteristicile creşterii cantităţii substanţelor noi. 5. Repartiţia debuşeurilor substanţelor vechi prezente. 6. Durata de pînă acum a elaborării unor substanţe noi. 7. Prelungirea duratei de dezvoltare a substanţelor noi pe baza noilor norme de control. 8. Costurile de pînă acum ale cercetării şi dezvoltării. 9. Cotele de succes ale cercetării şi dezvoltării. 10. Costurile suplimentare scontate în urma introducerii legii pentru chimicale. 11. Limitarea posibilă a înnoirii sau creşterea cheltuielilor de cercetare şi dezvoltare.

SCHULZE, J. şi WEISER, M., Chem. Ind., 106, (XXXV), nr. 7, iul. 1983, p. 399—402.

A.W.

Natură sau chimie? Confruntarea produselor naturale şi a materialelor sintetice. „Natură sau chimie" a fost tema celui de al 8-lea simpozion organizat de Societatea de Cosmetologie (GK) între 13 şi 14 mai 1983 la München. Principalele rezultate ale referatelor şi discuţiilor pot fi rezumate astfel: Produsele sintetice sînt mai ieftine, au o paletă mai largă, pot fi sintetizate în mod deliberat pentru probleme sau scopuri cosmetice (de exemplu, pentru un anumit păr, ca substrat), dar trebuie verificate cu cea mai mare precizie, mai ales cînd este vorba de produse noi. La aşa-numitele produse naturale trebuie să se facă deosebire între cele care conţin substanţe naturale şi cele care, prin adaosuri adecvate de odorizante, amintesc doar de produsele naturale. Substanţele naturale veritabile sînt sisteme şi amestecuri din mai multe componente. Ele conţin substanţe de bază cu anumite funcţiuni determinante, dar şi substanţele însoţitoare au adesea o acţiune specială, ca, de exemplu, stabilizarea unei emulsii, parfumul etc. Substanţele naturale pot fi şi impurificate de substanţe preluate, cum sînt insecticidele. La substanţele naturale există o practică de ani de zile în ce priveşte utilizarea lor. Substanţele naturale se refac, dar cu calităţi diferite. Pentru a ajunge la proprietăţi suplimentare, substanţele naturale pot fi modificate: cu uleiuri, grăsimi şi odorizante, pentru a conferi substanţei iniţiale caracteristici în plus. În sfîrşit, substanţele naturale, ca şi cele sintetice, sînt substanţe chimice, fapt ce nu trebuie pierdut din vedere. Din rîndurile substanţelor naturale nu lipsesc otrăvurile, substanţele cancerigene şi care provoacă alergii. În legătură cu aceasta este important să se cunoască acţiunea şi eficacitatea. De aceea, sînt importante metodele pentru controlul acţiunii şi al eficacităţii, metode care trebuie să fie cît mai precise, permiţînd astfel o protecţie corespunzătoare a beneficiarului. Substanţele sintetice şi cele naturale se completează în mod reciproc şi pot fi utilizate după caz.

ZIOLKOWSKY, B., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 109(56), nr. 13, 11 aug. 1983, p. 359—367.

A.W.

Iritaţii cutanate provocate de medicamentele topice. Legat de dezvoltarea de medicamente destinate aplicării locale, se ridică probleme galenice cu privire la permeabilitatea pielei la principiile active. Pentru obţinerea unui vehicul care să fie în măsură să favorizeze penetrarea acestor principii active, trebuie folosiţi excipienţi care influenţează stratul cornos şi diminuează funcţia de barieră a acestuia. În funcţie de proprietăţile fizico-chimice ale acestor substanţe, stratul cornos suferă iritaţii de intensităţi diferite, iritaţia intensificîndu-se pe măsura creşterii concentraţiei de principiu activ în epidermă. Cînd se utilizează baze topice pe bază de corticosteroizi trebuie avut în vedere această iritaţie — care apare în special după un tratament prelungit — efectul antiinflamator al acestora nemaiputînd să suprime iritaţia stratului cornos cauzată de substanţele auxiliare din unguente cu rol de a favoriza penetrarea principiului activ. O serie de astfel de substanţe auxiliare, ca: polietilenglicol, propilenglicol, emulgatori de tip ulei / apă, alcooli, acetonă şi altele, deşi au efecte diferite asupra stratului cornos, provoacă o uscare a acestuia, în funcţie de concentraţia folosită. Dimetilacetamida şi alte substanţe, cu o frecvenţă scăzută de utilizare, modifică direct structura stratului cornos asupra căruia principiile active aplicate local nu exercită decît în parte o acţiune iritativă directă sau indirectă. Se prezintă tabelar şi grafic rezultatele testărilor privind acţiunea iritativă a unor substanţe auxiliare şi a unor principii active utilizate în bazele de preparate topice.

ZESCH, A., Dermatosen in Umvelt und Betrieb, 31, nr. 3, mart. 1983, p. 74—78.

M.M.

Indicatori tehnico-economici '80

70. *ACIDUL CLORHIDRIC*

Procedeul de recuperare Stanffer Chemical

Acest procedeu permite obținerea acidului clorhidric din deșeuri organice clorurate lichide, prin incinerarea acestora într-un curent de oxigen.

Procedeul constă, de fapt, din filtrarea deșeurilor organice lichide clorurate și introducerea filtratului într-un arzător special, în care este amestecat cu un curent de oxigen pur, sub presiune, și apoi ars. Din procesul de ardere, rezultă bioxid de carbon, acid clorhidric și vapori de apă. Căldura degajată din proces se valorifică, sub formă de abur de 20 at. După preluarea majorității căldurii degajate, gazele de ardere sînt spălate și răcite, în continuare, cu ajutorul unei soluții de acid clorhidric. În continuare, aceste gaze conținînd acidul clorhidric și bioxidul de carbon, sînt trecute printr-un separator de picături și livrate, la presiunea de 6–8 at.

Prin acest procedeu, se recuperează pînă la 85% din clorul existent în deșeurile organice clorurate, sub formă de acid clorhidric gaz, fără cheltuieli de absorbție sau uscare. Din căldura de combustie degajată, pînă la 90% se recuperează, sub formă de abur, procedeul nenecesitînd consum de combustibil. Consumurile de oxigen și utilități depind de compoziția deșeurilor organice clorurate supuse combustiei. În cazul unei compoziții medii reprezentative, $C_{15}H_{18}Cl$, consumurile specifice pe tona de deșeu supus combustiei sînt următoarele:

Oxigen, t	1,0
Hidroxid de sodiu, (100%), kg.	150
Apă de răcire, m^3	46
Energie electrică, kWh	80
Abur debitat la 20 at, t	5,60
Gaze debitate, Nm^3	1 000

Costul unei instalații, exprimat în $ 1981, pentru incinerarea a 12,6 t/zi deșeuri organice clorurate lichide, este estimat la circa 2 mil. $

Procedeul descris, bazat pe cercetările companiei BASF, a fost industrializat într-o instalație cu o capacitate de incinerare de 130 t/zi deșeuri organice clorurate, amplasată la Antwerp în Belgia.

M.L.

71. *HIDROGENUL*

a. Procedeul Topsoe

Acest procedeu permite obținerea hidrogenului, cu o puritate de minim 99,9%, folosind ca materii prime gazele naturale, gazele reziduale din rafinării, gazele de sondă lichefiate, benzina de piroliză sau lampantul.

Hidrogenul este obținut în acest procedeu, prin reformarea cu vapori a unei game largi de hidrocarburi, al căror conținut în hidrocarburi aromatice nu trebuie să depășească 25%.

În cazul folosirii de materii prime ce conțin sulf, acestea sînt supuse, înainte de reformare, unui proces de desulfurare, care constă din amestecarea hidrocarburilor cu hidrogenul reciclat și încălzirea amestecului, la temperatura de 400°C. Prin trecerea acestui amestec printr-un reactor de hidrogenare, cu catalizator de cobalt-molibden sau nichel-molibden în pat fix, tot sulful organic existent în amestecul de gaze este transformat în hidrogen sulfurat. Acesta este eliminat din gaze, prin absorbție pe oxid de zinc.

Hidrocarburile astfel desulfurate sînt amestecate cu aburi și introduse într-un reformer tubular, la temperaturi între 460° și 850°C și la presiuni între 21 și 42 at.

Procesul de reformare are loc în prezența unor catalizatori pe bază de nichel, a căror compoziție depinde de structura hidrocarburilor folosite ca materie primă.

Reformerul este echipat cu un fascicul de țevi verticale, care sînt încălzite pe la baza acestora cu ajutorul mai multor arzătoare, montate în șiruri orizontale, în interiorul camerei de combustie. Gazele fierbinți rezultate din această combustie sînt răcite, după ieșirea din reformer, în contracurent cu hidrocarburile proaspete, supuse reformării, valorificînd astfel căldura reziduală a acestor gaze. În cazul în care pe această cale nu se valorifică integral căldura reziduală, gazele sînt, în continuare, folosite la preîncălzirea apei necesare obținerii aburului.

Căldura existentă în gazele rezultate din procesul de reformare este valorificată, la producerea aburului. După ce gazele rezultate din procesul de reformare sînt astfel răcite, ele sînt introduse într-o instalație de conversie, care constă dintr-un reactor cu catalizator pe bază de cupru, în pat fix, care asigură trecerea oxidului de carbon în bioxid de carbon, astfel încît gazele ce părăsesc instalația de conversie nu au un conținut de oxid de carbon rezidual mai mare de 1–2% (raportat la gazele uscate).

Catalizatorul folosit la conversie este un catalizator de temperatură medie, care poate fi utilizat și în cazul unor raporturi mici abur: carbon, fără vreun risc ca în aceste condiții să se formeze hidrocarburi. De asemenea, acest catalizator are rezistențe mecanice ridicate, este rezistent la otrăviri și la condensarea aburului și are o activitate stabilă și îndelungată.

Gazele rezultate de la conversie sînt supuse unei purificări finale, cu ajutorul unei instalații de absorbție cu presiunea oscilantă, în care ultimele impurități sînt reținute de site moleculare, hidrogenul rezultat avînd o puritate de minim 99,9%.

Prin depresurizarea instalației, se evacuează impuritățile adsorbite, care sînt valorificate sub formă de combustibil, la instalația de reformare.

Pe plan mondial, sînt în funcțiune 35 de instalații de obținerea hidrogenului, ce folosesc acest procedeu.

M.L.

b. Procedeul Linde

Acest procedeu permite obținerea unui hidrogen de mare puritate, folosind ca materii prime gazele naturale, gazele de sondă lichefiate și benzina.

Acest procedeu constă din preîncălzirea materiei prime, în amestec cu o cantitate mică de hidrogen reciclat și trecerea amestecului printr-un reactor de desulfurare, umplut cu un catalizator de hidrogenare. În aceste condiții, toate impuritățile cu sulf trec în hidrogen sulfurat, care este absorbit, ca și în procedeul descris anterior, de către oxidul de zinc.

După desulfurare, amestecul de hidrocarburi, folosit ca materie primă, este amestecat cu abur supraîncălzit și introdus într-un reformer tubular, umplut cu catalizator pe bază de nichel. Țevile reformerului sînt confecționate din oțeluri refractare.

Procesul de reformare are loc la temperatura de 850°C și constă, în principal, din trecerea hidrocarburilor, în contact cu vaporii de apă, în oxid de carbon și hidrogen. O mare parte din oxidul de carbon rezultat, în contact cu vaporii de apă, formează bioxid de carbon și hidrogen, iar ca reacție secundară, o mică parte din oxidul de carbon reacționează cu hidrogenul, cu formare de metan și apă.

Gazele rezultate de la reformer sînt răcite, la temperatura de 350°C, cu recuperarea căldurii, sub formă de abur. După răcire, ele sînt introduse într-o instalație de conversie, în care, în prezență de catalizator, întreaga cantitate de oxid de carbon existentă, în contact cu vaporii de apă, este trecută în bioxid de carbon și hidrogen.

După o nouă răcire a gazelor rezultate, cu recuperarea căldurii prin preîncălzirea apei necesare obținerii aburului, vaporii de apă existenți în amestecul de gaze se condensează (condensul fiind separat și reciclat pentru recuperarea căldurii) și apoi gazele sînt supuse purificării.

Purificarea, în procedeul Linde, constă numai din trecerea gazelor printr-o instalație de adsorbție cu presiune oscilantă, în care impuritățile sînt reținute de site moleculare. În funcție de mărimea instalației și de condițiile de puritate impuse hidrogenului, numărul coloanelor de absorbție

variază între 3 și 12. Hidrogenul rezultat prin acest procedeu are o puritate minimă de 99,999% vol.

Procesul de adsorbție-desorbție este condus, în mod automat, cu ajutorul unui microprocesor, care poate fi reglat, în funcție de eventualele modificări ale compoziției materiilor prime folosite. Gazele reziduale rezultate, în aceste condiții, și care provin de la mai multe coloane, sînt omogenizate într-un rezervor, și, apoi, trimise drept combustibil la reformer. În cazul în care cantitățile de combustibil rezultate de la purificare nu sînt suficiente, aceste gaze pot fi amestecate și cu alte fluide combustibile, pentru acoperirea necesarului de combustibil pentru reformer.

După arderea acestora, pentru asigurarea căldurii necesare procesului de reformare, căldura reziduală este recuperată prin preîncălzirea materiei prime și a aerului de combustie necesare reformerului și, apoi, emanate în atmosferă.

În tabel se indică principalii indicatori tehnico-economici în instalațiile de prepararea hidrogenului prin acest procedeu, în funcție de natura materiei prime folosite, în trei variante și anume:

— Varianta I, cu folosirea de gaze naturale;
— Varianta a II-a, cu folosirea de benzină;
— Varianta a III-a, cu folosirea de gaze de sondă lichefiate și gaze de rafinărie.

	Varianta I	Var. II	Var. III
Materii prime și combustibil, Gcal/h	37	37	17
Presiunea de lucru, at	15	15	20
Producția de hidrogen, Nm^3/h	100 000	10 000	3 630
Abur debitat, t/h	8	4,7	2,8
Apă de condens debitată, t/h	—	—	4,3
Apă de proces consumată, t/h	13	12	10
Putere instalată, kW	120	160	50
Apă de răcire, t/h	25	22	27

Autorii procedeului afirmă că, prin simplificarea sistemului de purificare a hidrogenului, în comparație cu procedeele convenționale, investiția specifică în instalațiile de hidrogen prin procedeul Linde este mai redusă.

M.L.

c. Procedeul de reformare autotermă Haldor Topsoe

Acest procedeu permite obținerea gazului de sinteză și a hidrogenului folosind ca materii prime hidrocarburi inferioare, începînd cu gazele naturale și terminînd cu benzinele cu punct de fierbere pînă la 240°C.

Acest procedeu constă, de fapt, dintr-o combinație a procesului de oxidare parțială cu cea a procesului de reformare cu abur, în prezența unui catalizator de nichel.

Procedeul constă din preîncălzirea unui amestec de hidrocarburi și aburi, la temperatura de 540—650°C și, apoi, din introducerea lui în reactorul autotermic, pe la partea superioară a acestuia, unde se întîlnește cu un alt amestec preîncălzit de aer și/sau oxigen și vapori de apă.

În aceste condiții, are loc un proces de combustie parțială, căldura rezultată fiind utilizată la reacțiile de reformare cu abur, care sînt endoterme. Gazul de sinteză rezultat este evacuat din reactorul autotermic, la temperaturi între 950 și 1 000°C.

Căldura din aceste gaze este, în principal, recuperată prin obținerea aburului. Gazul de sinteză rezultat și răcit este supus unor procedee succesive de purificare care constau din conversia parțială a oxidului de carbon la bioxid de carbon, din eliminarea bioxidului de carbon și din metanare.

Reformerul autotermic folosit în acest procedeu este un vas în formă de pară confecționat din oțel și căptușit cu cărămizi refractare. Arzătorul este montat în partea superioară a reformerului.

Temperaturile ridicate ce se formează în reformerul autotermic necesită o rezistență chimică și fizică deosebită atît la catalizator, cît și la materialul refractar destinat căptușirii reformerului.

În mod deosebit, suportul catalizatorului trebuie să fie lipsit complet de silice și alcalii, iar căptușeala refractară trebuie să aibă un conținut foarte redus de silice întrucît aceasta se volatilizează și se lasă antrenată de curentul de gaze, depunîndu-se pe suprafața interioară a recuperatoarelor de căldură sub formă de depozite ce pot obtura trecerea gazelor.

Autorii procedeului susțin că acesta prezintă un interes deosebit datorită marii sale flexibilități în ceea ce privește materiile prime ce pot fi utilizate pentru obținerea gazului de sinteză și respectiv a hidrogenului ca: gaze de sondă lichefiate, benzină, gaze reziduale de rafinării conținînd olefine, gaze reziduale de la fabricarea acetilenei, gaze de cocserii etc., precum și datorită consumului redus de oxigen, întrucît acesta poate fi înlocuit, parțial, cu aerul atmosferic.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pentru 1000 Nm^3 gaz de sinteză sînt, în funcție de natura materiilor prime folosite, următoarele:

Materia primă folosită	Gaze naturale	Gaze de sondă	Benzină
Materia primă necesară, kg	265	286	312
Combustibil, Gcal	0,55	0,61	0,43
Aer, kg	536	537	532
Oxigen, kg	186	188	250
Energia electrică, kWh	111	86	90
Aburi, kg	—	95	470
Apă de răcire, m^3	1	0,90	0,95

Procedeul a fost industrializat pentru prima dată în anul 1958, dată de la care a fost aplicat în 17 instalații, cea mai mare dintre acestea fiind cuplată cu o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 1 000 t/zi.

M.L.

Continuare în nr. 1/1984

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București CP 12-202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 14 00 24 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin ILEXIM, Serviciul export—import presă, P.O. Box 1—136—1—137. Telex 11226, str. 13 Decembrie nr. 3, București, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 44304.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și clară; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă pare să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita considerațiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu și concis, în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă că la sfîrșitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară și univocă să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice (de exemplu: peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7.7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

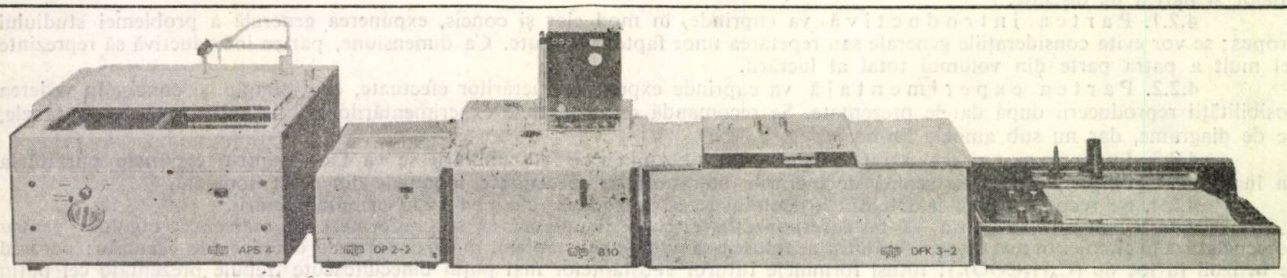
Pentru modificări redacționale esențiale, pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei. 139 telefon 49.22.60 Sect. 6 București. C.P. 12—202. cod. 77 101.

ore
ționalizare
în automatizare
laboratorul
nic de chimie

NALIZOR AUTOMAT

ADM 300



neniul de utilizare al analizorului mat ADM 300, care funcționează baza principiului « FLOW-STREAM », noscut și apreciat pe plan internațio- se întinde de la diagnosticul medical laborator la analiza apei și pînă la chimie. Cu noul analizor automat ot analiza pînă la 200 probe/h pe unul mai multe canale. Analizorul asigură ltate deosebit de exacte la un consum s de probe și de reactivi. Colectarea ogă a valorilor măsurate cu ajutorul imprimante de linii sau colectarea, area și indicarea valorilor măsurate jutorul unei instalații de evaluare 2—3 comandate prin microprocesor. ru diagnosticul medical de laborator fi realizate procedee pentru determi- a următoarelor substanțe:

Determinarea

- glucozei în sînge (metoda reducției)
- glucozei în sînge (metoda o-toluidin)
- conținutul total de albumină în serul sanguin
- acidul uric în serul sanguin
- albuminei în serul sanguin
- ureei în serul sanguin
- creatininei în serul sanguin
- fosfatazei alcaline în serul sanguin (AP)
- leucinei-amino-peptidazei în serul sanguin (LAP)
- aspartazei-aminotransferazei (ASAT/ GOT)

Solicitați prospectele noastre detaliate !

Partenerul nostru în Republica Socialistă România:
Secția de tehnică medicală
din cadrul Agenției comerciale
a Ambasadei RDG în R.S.R.
Str. Dumbrava Roșie 4, București, R. S. România

Exportator:

MLW intermed-export-import
Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR – 1020 Berlin, Schicklerstrasse 5/7, P.O.B. 17

PUBLICOM

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE

CENTRUL DE CERCETĂRI

RÎMNICU VÎLCEA

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

REACTIVI DE PURITATE P.A. ȘI CHIMIC PUR:

Alcool alilic
Acid 2-etilhexanoic
Ciclohexilamină
Cloroformiat de metil
Cloroformiat de etil
Cloroformiat de 2-etilhexil
Diclorbenzen-para
Diizobutilamină
Dialilmaleat
Dimetilcarbonat
Dietilcarbonat
Difenilcarbonat
Etilenclorhidrină
Hexaclorciclohexan-γ
Hexacloretan
Hexaclorbenzen
Hexaclorbutadienă
N-etilciclohexilamină
α-Naftol
β-Naftol
1—2 propandiol
Pentaclorfenol
1,1,1-tricloretan

ETALOANE PENTRU CROMATOGRAFIE:

Di(α-naftil)-carbonat
Di(β-naftil)-carbonat
Hexaclorciclohexan-γ
Hexaclorbenzen
Hexacloretan
Hexaclorbutadienă
α-Naftol
β-Naftol
N-metilcarbonat de α-naftil
N-metilcarbonat de β-naftil
Pentaclorfenol

Vă rugăm a adresa comenzile dvs. pe adresa:

CENTRUL DE CERCETĂRI
1000 RÎMNICU VÎLCEA
Str. Uzinei nr. 1
Telefon: 13609 ● Telex: 048217
JUDEȚUL VÎLCEA

1984 APR 12

romanian chemical fertilizers

INDUSTRIAL CENTRAL FOR CHEMICAL FERTILIZERS CRAIOVA—ROMANIA

offers:

- ammonium nitrate — fertilizer
- calcium ammonium nitrate
- granulated urea
- simple superphosphate
- granulated and concentrated superphosphate
- NPK complex fertilizers
- foliar fertilizers
- complex liquid fertilizers
- nitrogen liquid fertilizers

The products are exported by

danubiana

ENTERPRISE FOR FOREIGN TRADE

202 A, Spl. Independentei • Telephone: 49.50.10, 49.50.60; Telex: 11489, 11748, 11842, 10074 DANAZ—R; P.O.B.: 3915; Cables: DANAZ—R • Bucharest — ROMANIA